# DIE KINETIK DER BILDUNG VON VANADYL- UND EISEN(III)-KOMPLEXEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Dieter A. Hess
aus Coburg

Göttingen 1976

# DIE KINETIK DER BILDUNG VON VANADYL- UND EISEN(III)-KOMPLEXEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Dieter A. Hess
aus Coburg

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Prof. Dr. K. HAUFFE

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 4. 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1973 bis Februar 1976 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Prof. Dr. H. STREHLOW angefertigt. Ihm und Privatdozent Dr. W. KNOCHE danke ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen. Frau M. Gudlin danke ich für ihre Hilfe bei der Ausführung der Experimente.

# INHALTSVERZEICHNIS


Seite

I. Einleitung 1

II. Die Drucksprung-Relaxationsmethode; apparativer Aufbau und Datenerfassung 4

1. Methode und theoretischer Teil 4

2. Der Autoklav 8

3. Konduktometrische Beobachtung der Reaktion 11

4. Datenerfassung und Auswertung 13

III. Kinetik der Vanadyl-Sulfat - Komplexbildung 19

1. Theorie der chemischen Relaxation 19

2. Mechanismus der Bildung des inner-sphere - Komplexes 20

3. Reaktionsschema 22

4. Kinetische Gleichungen der $VOSO_4$ - inner-sphere - Komplexbildung 23

5. Experimentelles 29

6. Auswertung der Messungen 38

a) Berechnung von $K_o$ und $K_i$ 38

b) Bestimmung der kinetischen Größen $k^o_{32}$, $k^o_{23}$, $k'_H$, $E^o_{A_{32}}$, $E^o_{A_{23}}$, $E^H_A$ 49

c) Berechnung der $1/\tau$-Werte und Bestimmung einer besten Anpassung an die gemessenen $1/\tau$-Werte 59

7. Thermodynamische und Aktivierungs-Funktionen 62

8. Auswertung der Relaxationsamplitude und Bestimmung des Relaxationsvolumens $\Delta V$ 63

9. Fehlerbetrachtung und Diskussion 72

Seite

IV. Kinetische Untersuchungen der Eisen(III)-Komplexbildung 80

1. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen und Reaktionsschemata 80

2. Drucksprung-Relaxationsmessungen am $FeCl_3$ 83

3. Untersuchungen an Lösungen mit $Fe^{3+}:Cl^- = 1:1$ 87

a) Stopped-flow - Messungen 87

b) Drucksprung-Messungen 88

4. Diskussion 90

V. Zusammenfassung 95

VI. Literatur 98

## I. EINLEITUNG

Zum Thema der Arbeit stellt sich zunächst die Frage nach Motivation, denn die Bildung von schwachen Metallkomplexen ist schon häufig untersucht worden. Auch der zweistufige Mechanismus dieses Prozesses, d.h. daß sich zunächst aus freien Ionen ein outer-sphere - Komplex bildet, der dann in einen inner-sphere - Komplex übergeht, gilt weitgehend als gesichert. Kinetische Messungen dieses Vorgangs mit verschiedenen Kationen und Liganden haben gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der outer-sphere / inner-sphere - Umwandlung zwar stark von der Ladung und der Größe des Kations abhängt, aber weitgehend unbeeinflußt vom Liganden bleibt und gleich groß ist wie die Geschwindigkeit des Wasseraustausches in der inneren Koordinationssphäre des Kations. - Diese Beobachtungen ließen für die outer-sphere / inner-sphere - Umwandlung folgenden Reaktionsablauf vermuten [1]: Das Wassermolekül verläßt die innere Solvathülle des Kations. Dadurch wird dessen Koordinationszahl um eins gesenkt. Nach diesem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt folgt die Bildung des inner-sphere - Komplexes, wobei der eintretende Ligand die ursprüngliche Koordinationszahl wieder herstellt. Da es sich bei diesem Vorgang um eine nukleophile Substitution handelt, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Fall in einer monomolekularen Dissoziation besteht, wird dieser Mechanismus als SN-1 - Mechanismus bezeichnet [2]. Eine quantitative Abschätzung der Aktivierungsenergie des reinen SN-1 - Mechanismus führt bei kleinen, mehrfach geladenen Kationen zu $E_A \approx 100$ kcal für die Entfernung eines Wassermoleküls aus der inneren Koordinationssphäre. Dieser Wert ist

wesentlich größer als die experimentell gefundenen. Um dieser unbefriedigenden Situation zu begegnen, wurde von STREHLOW und KNOCHE [3] ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen. Auch hier ersetzt der Ligand ein Wassermolekül am Kation, allerdings nicht wie beim SN-1-Mechanismus durch Abspaltung eines Wassers, sondern durch Umordnung der Struktur des gesamten Komplexes. Dabei wird in diesem Modell die freie Enthalpie hauptsächlich durch die elektrostatische Wechselwirkung bestimmt. Dieses neue Modell wurde am $Be^{2+}$-Ion überprüft. Da das Berylliumion sehr klein, vierfach koordiniert und hoch-symmetrisch ist, vereinfachte das die Rechnung gegenüber einem höher koordinierten Ion ebenso wie die Tatsache, daß das Beryllium als Nicht-Übergangsmetall keine d-Elektronen besitzt und daher auch keiner Ligandenfeldstabilisierung ausgesetzt ist. Ein Vergleich der nach diesem Modell berechneten Aktivierungsenergie von etwa 20 [kcal $Mol^{-1}$] und der experimentell bestimmten $E_A \simeq 12$ [kcal $Mol^{-1}$] [4] mit dem $\Delta H \simeq 100$ [kcal $Mol^{-1}$] für die Bindung des vierten Wassermoleküls am Kation zeigt die gute Übereinstimmung von Modell und Experiment. Dieser Mechanismus scheint für kleine, mehrfach geladene Kationen allgemein gültig zu sein.

In dieser Arbeit soll nun mittels der Drucksprung-Relaxationsmethode die Bildung eines $VO^{2+}$-Komplexes untersucht werden. Dabei sind starke Abweichungen vom oben erwähnten Mechanismus zu erwarten, da das Kation groß ist, ein Dipolmoment und eine verzerrte Struktur seiner Koordination besitzt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll die Komplexbildung am Fe(III)-Ion behandelt werden. Es soll versucht werden, auch für dieses Ion den detaillierten Mechanismus der Komplexbildung auf-

zuklären. - Über die Kinetik dieser Komplexbildungen liegt eine ganze Reihe von Veröffentlichungen vor. Dies gilt besonders für den Eisen(III)-monochloro-Komplex [5-9], der auch in dieser Arbeit untersucht wurde. Es wird dazu zwar meistens von zwei verschiedenen Reaktionswegen ausgegangen, einem katalysierten und einem nicht-katalysierten, über den Einfluß der einzelnen Möglichkeiten auf den Ablauf der Gesamtreaktion werden aber unterschiedliche Interpretationen angeboten. Auch bezüglich der vorgeschlagenen Mechanismen gibt es einige Differenzen, die sich auch in der Deutung der an der Reaktion beteiligten Spezies äußern. Ziemlich widersprüchlich sind auch die Meßergebnisse.

Da wir kinetische Messungen mit hoher Präzision und großem Auflösungsvermögen machen können, soll versucht werden, für diese Reaktion die kinetischen Daten eindeutig zu erhalten, um den Mechanismus zu klären. Es wird sich zeigen, daß die Ursache für diese Widersprüche hauptsächlich in der unterschiedlichen Beurteilung der starken pH-Abhängigkeit der Relaxationszeit zu suchen ist.

## II. DIE DRUCKSPRUNG-RELAXATIONS-METHODE; APPARATIVER AUFBAU UND DATEN-ERFASSUNG

### 1. Methode und theoretischer Teil

Die Relaxations-Spektrometrie wurde 1953 von EIGEN [10] zur Messung schneller chemischer Reaktionen in Lösungen eingeführt und ist seither viel benutzt worden, um Reaktionsmechanismen zu untersuchen und Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen. Verschiedene Relaxationstechniken wurden entwickelt, die sich darin unterscheiden, wie das chemische Gleichgewicht der untersuchten Reaktionen gestört wird und wie die Konzentrationsänderungen beobachtet werden. Eine dieser Techniken ist die Drucksprung-Relaxations-Methode, wie sie zuerst von LJUNGGREN und LAMM [11] und praktisch gleichzeitig von STREHLOW und BECKER [12] vorgeschlagen wurde. Die letztere Entwicklung [12] wird heute in einer ganzen Reihe von Laboratorien viel benutzt; und auch die Messungen dieser Arbeit wurden mit einer "hochgezüchteten" Weiterentwicklung dieser Apparatur durchgeführt. Bei dieser Methode wird das chemische Gleichgewicht einer Reaktion in Lösung durch eine schnelle Druckänderung verschoben und die Konzentrationsänderung mittels der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt. Die Methode kann auf reversible chemische Reaktionen angewendet werden, die ein endliches Reaktionsvolumen besitzen, d.h., deren Gleichgewicht, nach dem Prinzip von Le CHATELIER, durch Druckänderung verschoben wird und deren elektrische Leitfähigkeit sich außerdem mit dem Verlauf der Reaktion durch Entstehen bzw. Verschwinden von Ionen ändert. In wäßrigen Lösungen sind diese beiden Bedingungen miteinander

verknüpft.

Das große Reaktionsvolumen für eine Reaktion des untersuchten Typs beruht darauf, daß wegen der starken Orientierung der Wasserdipole die Wassermoleküle in der Nähe eines geladenen Teilchens viel dichter gepackt wird als an einem neutralen Molekül. Für eine Reaktion in der Form

$$\sum \nu_i A_i = 0 \qquad (II,1)$$

mit den stöchiometrischen Faktoren $\nu_i$ (positiv für Produkte, negativ für Reaktanten) wird das Reaktionsvolumen definiert als:

$$\Delta V = \sum \nu_i V_i \ , \qquad (II,2)$$

wobei $V_i$ das partielle Molvolumen der Spezies $A_i$ darstellt. Das Gleichgewicht zwischen Reaktanten und Produkten einer reversiblen chemischen Reaktion wird durch die Gleichgewichtskonstante K bestimmt:

$$K = \prod [A_i]^{\nu_i} \ . \qquad (II,3)$$

Dabei gibt $[A_i]$ die Konzentration der Spezies $A_i$ an. Der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten wird später diskutiert werden. - Bei konstanter Temperatur wird die Beziehung zwischen Druck und Gleichgewichtskonstante durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \ . \qquad (II,4)$$

In dieser Gleichung gibt R die Gaskonstante und T die absolute

Temperatur an. - Nun ist im Drucksprungexperiment die Dauer der Druckänderung verglichen mit der Zeit des Temperaturausgleichs ziemlich kurz. Solche schnellen Druckänderungen vollziehen sich aber eher unter adiabatischen als isothermen Bedingungen. Diese Tatsache wird in Gl. (II,5) berücksichtigt:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\Delta V}{RT} + \frac{\alpha T \Delta H}{\rho c_p R T^2} \quad \text{(II,5)}$$

mit $\Delta H$ der Reaktionsenthalpie, $\alpha$ dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, $\rho$ der Dichte und $c_p$ der spezifischen Wärme bei konstantem Druck.

Zieht man noch einmal die oben gemachten Aussagen über die aus Druckerhöhung resultierende Vermehrung der freien Ionen bzw. deren Wertigkeitserhöhung und der damit verbundenen Abnahme des Volumens in Betracht, so bietet sich eine konduktometrische Beobachtung des Reaktionsverlaufs, d.h. der Wiedereinstellung des Gleichgewichtswertes nach erfolgtem Drucksprung, geradezu an. Deshalb ist ein großer Teil der Drucksprungapparaturen mit einer Leitfähigkeitsdetektion versehen, so auch die Anlage, mit der die Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden. Die elektrische Leitfähigkeit hängt vom Druck, der Temperatur und der Konzentration der Ionen ab. Im Verlaufe eines Drucksprungexperimentes verändern sich diese Parameter.
Als spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ wird definiert:

$$\varkappa = \frac{1}{1000} \sum_i z_i c_i f_{\lambda i} \lambda_{io} \quad \text{(II,6)}$$

mit der Wertigkeit $z_i$, der Konzentration $c_i$, dem Leitfähig-

keitskoeffizienten $f_{\lambda i}$ (der von $c_i$ abhängig ist) und der Äquivalentleitfähigkeit $\lambda_{io}$ bei unendlicher Verdünnung, jeweils für die i-te Spezies. Die Summation muß über alle in der Meßlösung befindlichen Ionen ausgeführt werden. Da bei den hier gemachten Drucksprungexperimenten der Druck nur um ungefähr 130 atm variiert wird, ändert sich die dadurch bewirkte Leitfähigkeit nur sehr wenig. Diese Leitfähigkeitsänderung läßt sich nun bezüglich der drei sie beeinflussenden Parameter, wie folgt, darstellen [13]:

$$\frac{\delta \varkappa}{\varkappa} = \left(\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial p}\right)_{T,\xi} \delta p + \left(\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial T}\right)_{p,\xi} \delta T + \left(\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial \xi}\right)_{p,T} \delta \xi \qquad \text{(II,7)}$$

mit der Reaktionslaufzahl $\xi$, die als

$$d\xi = \frac{V\, dc_i}{\nu_i}$$

definiert ist.

Da Relaxationen der Ionenwolken und Strukturrelaxationen in der Lösung sehr viel schneller ablaufen als die Effekte, die mit dieser Relaxationsmethode gemessen werden können, lassen sich die Differentialquotienten in Gl. (II,7) als zeitunabhängige Größen betrachten. Es ist nun zu prüfen, von welcher physikalischen Bedingung die Leitfähigkeitsänderung bei der hier benutzten Relaxationsmethode abhängt. - Die Messung der chemischen Relaxation erfolgt erst nach dem Druckabfall. Dann ist der Druck konstant, d.h., der erste Term in Gl. (II,7) liefert keinen Beitrag zur Leitfähigkeitsänderung. - Letzteres gilt auch für den zweiten Term dieser Gleichung. Denn, wie schon erwähnt, ändert sich aufgrund der adiabatischen Verhältnisse

die Temperatur der Meßlösung bei einem Drucksprung, gemäß der Formel:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \delta p = \frac{\alpha T}{\rho c_p} \delta p \,. \qquad (II,8)$$

Man kann nun den Einfluß der Temperaturänderung weitgehend dadurch unterdrücken, daß man seine Messungen in einem Differenzverfahren durchführt. Man füllt in eine zweite Meßzelle, die der ersten in allen Eigenschaften völlig gleicht, eine Vergleichslösung mit denselben physikalischen Eigenschaften, wie die Meßlösung, nur daß erstere in dem zu untersuchenden Zeitbereich nicht relaxiert. Durch diesen Kunstgriff wird die Bedeutung des zweiten Terms in Gl. (II,7) für die Meßergebnisse vernachlässigbar klein, und es zeigt sich, daß praktisch nur der dritte Term die Änderung der Leitfähigkeit im Drucksprungexperiment hervorruft. Dieser dritte Term beschreibt die Leitfähigkeitsänderung als Folge der Änderung der Ionenkonzentration, die durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts verursacht wird.

## 2. Der Autoklav

Abbildung 1 zeigt ein schematisches Diagramm der Drucksprung-Apparatur. In dem von KNOCHE und WIESE [14] entwickelten Autoklaven wird mittels einer eingebauten Handpumpe der Druck auf ca. 130 atm gebracht. Bei diesem Druck birst eine den Druckraum abdeckende Messingmembran spontan, und der Druck fällt innerhalb von weniger als 100 µsec auf den Außendruck (Drucksprung) ab. Als Drucküberträger wird wegen seiner geringen Kompressibilität Wasser verwendet. Dies ist möglich, da

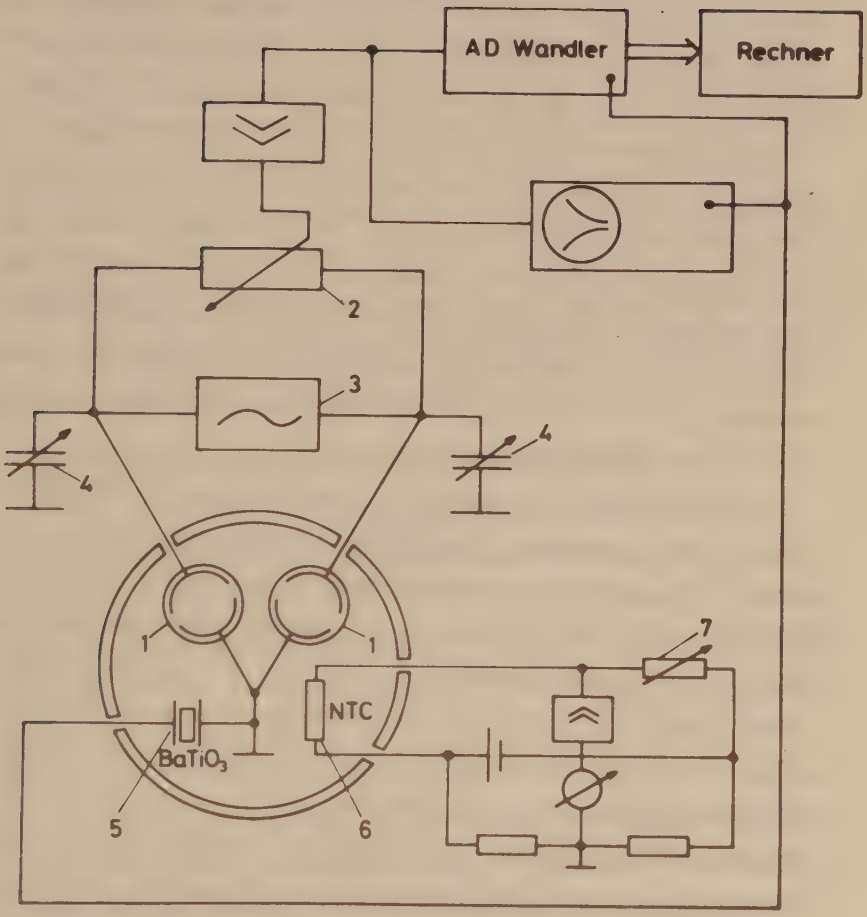



Abb. 1: Schematische Darstellung der Drucksprung-Apparatur

für den Bau des Autoklaven nur nicht-rostender Stahl und nicht korrodierende Materialien benutzt wurden. Allerdings mußte besonderes Augenmerk darauf gerichtet werden, daß das Wasser keinen Kontakt zu stromführenden Stellen bekommt. Daher sind die

beiden Leitfähigkeitszellen (1) fest in Gewinde montiert, die in den Autoklaven eingeschraubt werden. Die Zuleitungen der Meßzellen sind an BNC-Stecker gelötet, über die der Kontakt zur Widerstandsmeßbrücke hergestellt wird. Die Zellgehäuse bestehen aus Glas oder PVC; in ihnen sind die Elektroden (punkt- oder stäbchenförmig) (siehe unten) in die Wandung oder in den Boden eingeklebt bzw. eingeschmolzen. - Natürlich werden für eine Messung nur Zellpaare gleicher Konstruktion verwendet. - Zum Druckraum hin werden die Gehäuse durch dünne PVC-Plättchen abgedeckt, die den Druck auf die Meßlösung übertragen. Schraubkappen aus PVC schließen die Zellen.

Die Leitfähigkeitszellen (1) sind mit einer leichten Neigung in den Autoklaven eingeschraubt, damit sich nicht an irgendwelchen Kanten in der Druckkammer Luftblasen halten können, weil diese nach dem Drucksprung Druckschwingungen erzeugen können, die zu starken Störungen führen. Aus dem gleichen Grund müssen sowohl das druckübertragende Wasser als auch die Lösungen in den Zellen sorgfältig entgast werden. Um nach dem Bersten der Messingscheibe im Raum oberhalb der Membran Reflexionen von Schallwellen zu verhindern, die das Verfolgen von Leitfähigkeitsänderungen in den Meßzellen im Kurzzeitbereich unter ca. 200 µsec sehr erschweren, wird der Druck in diesem Bauteil auf ungefähr 5 Torr reduziert. Dies geschieht mit einer einfachen Handpumpe. Somit schafft man in der Mechanik der Apparatur Vorbedingungen, die die Messung von chemischen Relaxationszeiten bis zu 50 µsec erlauben.

Die Temperatur des Autoklaven wird durch Thermostatierung mit einer Flüssigkeit (Wasser-Glykol-Gemisch) zwischen $0^{o}$ und

$80^{o}$ C reguliert, die von außen her schnell durch den Wärmeaustauscher im Autoklaven strömt. Der Autoklav selbst ist durch eine PVC-Verkleidung wärmeisoliert. Die Kontrolle der Temperatur im Druckraum erfolgt über einen NTC-Widerstand (Negative Temperature Coefficient) (6), der als der eine Zweig einer WHEATSTONE-Brücke gestaltet ist. Mit einem 10-Gang-Wendelpotentiometer (7), das sich im anderen Zweig befindet, wird die Brücke auf "0" abgeglichen. Nach Eichung des Widerstandwertes gegen die Temperatur kann somit die Temperatur im Druckraum des Autoklaven auf $\pm 0{,}1^{o}$ C gemessen werden.

3. Konduktometrische Beobachtung der Reaktion

Die elektrische Widerstandsänderung, die durch chemische Relaxation der untersuchten Reaktionen verursacht wird, kann kleiner sein als $\frac{\delta R}{R} = 10^{-4}$. Es ist daher notwendig, daß eine relative Änderung der Leitfähigkeit von $10^{-5}$ eindeutig meßbar sein muß, um die Relaxationszeit mit hinreichender Genauigkeit ermitteln zu können. Eine Brückenschaltung, die das leistet, ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Zum Betrieb der Brücke wird Wechselstrom benutzt, da Gleichstrom Polarisationseffekte an den Elektroden verursachen würde. Die Frequenz des Wechselstroms beträgt 40 KHz; das genügt für Relaxationszeiten, die länger als 50 µsec sind. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, sind Meß- und Referenzzelle (1) und Potentiometer (2) zu einer WHEATSTONE-Brücke zusammengefaßt, die zur Masse so symmetrisch wie möglich gebaut wurde. Damit wird die Leitfähigkeitsänderung, die auf physikalischen Eigenschaften beruht, weitgehend kompensiert. Die Brücke wird mittels des Potentiometers (2)

(100-Strich-Filmschichtpotentiometer) sowie der abstimmbaren Kondensatoren (4) auf "0" abgeglichen. Trotzdem ist der Abgleich der Brücke leicht frequenzabhängig, was von den Differenzen der Zellenleitfähigkeit und vom Hochfrequenzverhalten der Elektrodenkapazitäten der Meßzellen herrührt. - Wie eingehende Untersuchungen gezeigt haben, läßt sich das elektrische Verhalten einer Meßzelle im 40 KHz - Bereich näherungsweise mit einem R-C - Serienkreis als Ersatzschaltbild (Abb. 2) beschreiben.

Für den Gesamtwiderstand gilt:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad . \qquad (II,9)$$

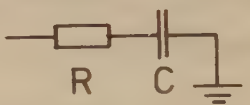



Abb. 2
R-C - Serienkreis

Der optimale Widerstandsbereich unserer Apparatur liegt zwischen 500 und $10^5$ Ohm. Bei kleineren Widerständen gibt es Schwierigkeiten mit der Kompensation, d.h. mit der genauen Anpassung der elektrischen Eigenschaften der Vergleichslösung an die der Meßlösung. Bei $R > 10^5$ Ohm sind größere elektrische Störungen aufgrund der Hochohmigkeit unvermeidlich. Deshalb sind, in Abhängigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit, Zellen mit unterschiedlichen Elektrodenformen im Einsatz. Dabei ist die Glaszelle mit stäbchenförmigen Elektroden die Standard-Ausführung, während bei sehr niederohmigen Meßlösungen die Zellen mit punktförmigen Elektroden verwendet werden.

Um die Frequenzabhängigkeit des Brückenabgleichs zu vermindern, wurden die Platinelektroden in den Zellen platiniert. Durch die dünne, schwammartige Platinierung wird die Elektrodenoberfläche vergrößert, was dem Ansteigen der Kapazität gleich-

kommt. Das führt zu einer weiteren Verkleinerung des rechten Summanden (relativ zu R) in Gl. (II,9), so daß dieser Term keinen wesentlichen Einfluß mehr auf den Gesamtwiderstand Z ausübt. Zur Steigerung der Abstimmempfindlichkeit liegt das Potentiometer in Serie mit zwei Widerständen, deren Wert je 4,5 mal größer ist als der des Potentiometers. Die Einstellung des Potentiometers kann auf 1:1000 abgelesen werden; wegen der in Serie geschalteten Widerstände entspricht das einer Genauigkeit von 1:10.000 oder: eine Änderung der Einstellung um einen Teilstrich einer relativen Widerstandsänderung einer Meßzelle um $4 \cdot 10^{-4}$.

Diese Empfindlichkeit ist bei den $VOSO_4$-Messungen notwendig, da hier die Meßeffekte nur in einem Bereich sehr kleiner Leitfähigkeitsänderungen liegen.

4. Datenerfassung und Auswertung

Im Prinzip wird nun das (oben erhaltene) Brückensignal verstärkt, auf dem Schirm eines Speicheroszillographen angezeigt und gleichzeitig digitalisiert. Dieser Vorgang wird durch das Signal eines im Autoklaven enthaltenen, piezoelektrischen $BaTiO_3$-Kondensators (5) (Abb. 1) gestartet, das beim Drucksprung das Oszilloskop und den Digitalisierer triggert. Das digitalisierte Signal wird dann zur Auswertung der Relaxationszeit und der Amplitude des Relaxationseffektes "on-line" in einen kleinen Computer (WANG 600) gegeben.

Bei Sprung-Relaxations-Experimenten erhält man ein Signal der Form:

$$y = A \exp(-t/\tau) + C \qquad (II,10)$$

oder, wenn es sich um Überlagerungen verschiedener Relaxationseffekte handelt:

$$y = \sum A_i \exp(-t/\tau) + C \,. \qquad (II,11)$$

An sich genügen im Beispiel (II,10) drei y-Werte bei verschiedenen Zeiten, um die drei Unbekannten A, $\tau$ und C zu erhalten. Leider sind die Messungen trotz aller technischen Feinheiten dazu nicht präzise genug, d.h., man benötigt mehr y-Werte, um die unbekannten Größen mit ausreichender Genauigkeit zu bekommen. Auch die Tatsache, daß man zunächst nicht weiß, ob ein Experiment durch (II,10) oder (II,11) beschrieben wird, zeigt, daß eine große Zahl von y-Werten notwendig ist, die, bei verschiedenen Zeiten t gemessen, an Gl. (II,11) angepaßt werden müssen. Da aber die allgemeine Form des Signals bekannt ist - es handelt sich um exponentiell abklingende Kurven -, kann auf die große Zahl von Amplitudenmessungen verzichtet werden, wenn die einzelnen y-Werte eine genügend hohe Präzision haben. Um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern, wird das Signal während eines Zeitintervalls $\Delta t$ mit $0{,}2 \leq \Delta t \leq 0{,}3\,\tau$ integriert, denn für ein solches Signal entspricht die Integration in diesem Zeitbereich einer fast perfekten Filterung. Somit kann ein mit $1/\tau$ vergleichsweise hochfrequentes Rauschen über einen weiten Bereich ausgesiebt werden. Treten aber Störungen im Frequenzbereich von $1/\tau$ auf, so sind sie natürlich nicht zu eliminieren, da sie in etwa die gleichen Zeitkonstanten wie der Relaxationseffekt haben. Wenn jedoch diese Störungen mit der chemischen Relaxation unkorreliert sind, können sie durch Überlagerung mehrerer Experimente ausgeschaltet werden. - Entsprechend

diesen Überlegungen wurde eine digitale Auswertung entwickelt [15], deren Block-Schema in Abb. 3 dargestellt ist, ergänzt durch die übrigen Teile einer vollständigen Drucksprung-Relaxationsapparatur.

In dieser digitalen Datenerfassung wird der verstärkte Brückenspiegel gleichgerichtet und über eine einstellbare Zeitspanne $\Delta t$ integriert. Dieser integrierte Wert wird in eine dreistellige BCD-Zahl umgewandelt, die dann abgespeichert wird. Unmittelbar darauf wird der Integrator wieder auf die Spannung 0 eingestellt und das Signal über den nächsten Zeitbereich $\Delta t$ integriert, woraufhin auch dieser Wert digitalisiert wird. Dieser Vorgang wiederholt sich 16 mal, wobei $\Delta t$ etwa $0{,}2\,\tau$ bis $0{,}3\,\tau$ beträgt. Man erhält somit 16 Amplitudenwerde $y_0$ bis $y_{15}$. Aus den ersten 8 Werten wird durch eine "least-square-fit" - Anpassung an die Gl. (II,10) die Zeitkonstante $\tau$ berechnet. Dann wird der Prozeß wiederholt, indem die erste Amplitude $y_0$ nicht berücksichtigt wird und statt dessen $y_8$ mit in die Rechnung einbezogen wird. Dieser Vorgang läuft fünfmal ab, so daß man 5 Zeitkonstanten $\tau_0$ bis $\tau_4$ erhält.

Wenn die Meßkurve einem einfachen Exponentialgesetz genügt, stimmen diese Konstanten natürlich innerhalb des Meßfehlers überein. Ist der Kurve jedoch eine zweite Exponentialfunktion überlagert (z.B. eine kleine Störung aufgrund eines Temperaturausgleichs oder eines zweiten Relaxationseffektes), so ändern sich die $\tau_n$-Werte systematisch mit n. Für diesen Fall erhält man dann nach Gl. (II,11) den folgenden Ausdruck:

$$y = A \exp(-t/\tau_A) + B \exp(-t/\tau_B) + C \,. \qquad \text{(II,12)}$$

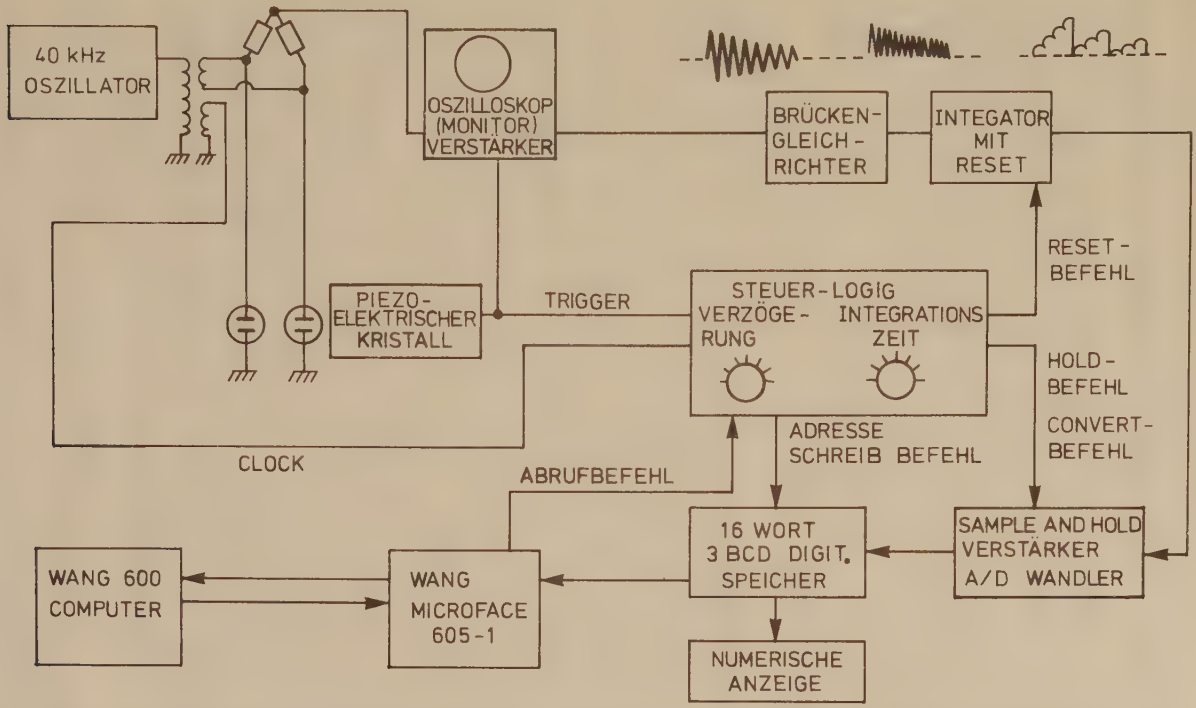



Abb. 3: Blockschema einer Drucksprung-Apparatur mit elektronischer Datenauswertung

In Abb. 4 ist dargestellt, wie die Steigungen und Krümmungen der $\tau_n \rightarrow n$ - Kurven abhängig sind von der Größe der Zeitkonstanten und von der Größe und dem relativen Vorzeichen der Amplituden. Diese Abhängigkeit wird dazu genutzt, um den Hauptrelaxationseffekt $\tau_A$ von der "Störung B" zu separieren und zu berechnen. Wie die Abbildung zeigt, ist es wichtig, die Krümmung der $\tau_n \rightarrow n$ - Kurven zu kennen, da sie Aufschluß gibt, in welche Richtung die Kurven extrapoliert werden. Je nachdem, ob die Steigung mit wachsendem n zu- oder abnimmt, erfolgt die Extrapolation des $\tau_A$-Wertes in Richtung n = 0 bzw. n = 4. Im Fall sehr hoher Präzision der $\tau_n$-Werte wird die korrekte Zeitkonstante der Hauptexponentialfunktion gegeben durch [16]:

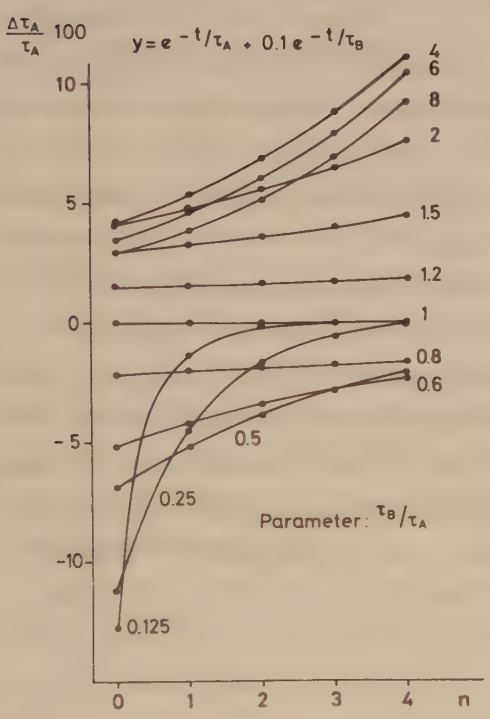



Abb. 4: $\Delta\tau_A/\tau_A$ als Funktion von n

$$\tau_A \simeq \frac{\tau_1 (2\tau_o\tau_2 - \tau_1\tau_2 - \tau_o\tau_1)}{\tau_o\tau_2 - \tau_1^2} \quad . \qquad (II,13)$$

Entsprechend dieser Gleichung wird $\tau_A$ im Computerprogramm berechnet.

Nachdem nun Zeitkonstante und Anfangsamplitude der Hauptexponentialfunktion bekannt sind, lassen sich diese Parameter auch für kleinere Effekte berechnen, allerdings mit geringerer Genauigkeit. - Auf diese Weise sind zwei (oder mehrere) Relaxationszeiten durchaus noch zu trennen, sofern sie mehr als um den Faktor 3 auseinander liegen und ihre Relaxationsamplituden nicht zu unterschiedlich sind.

Der Fehler in der Widerstandsmessung war $\Delta\frac{\delta R}{R} \simeq 10^{-5}$ [14], während die Amplitude der untersuchten Relaxation etwa $\frac{\delta R}{R} = 4 \cdot 10^{-3}$ bei $VOSO_4$-Messungen betrug. Der Fehler, der durch die Verstärkung und Digitalisierung des Signals entstand, war kleiner als $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ [15]. Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurden bis zu 10 Messungen überlagert, so daß die Relaxationszeiten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2 % bestimmt werden konnten.

## III. KINETIK DER VANADYL-SULFAT - KOMPLEXBILDUNG

### 1. Theorie der chemischen Relaxation

Das thermodynamische Gleichgewicht K eines jeden chemischen Systems wird durch eine Reihe äußerer Parameter (z.B. Ausgangskonzentration, Temperatur, Druck) definiert. Bei einem Relaxationsexperiment befindet sich das System nicht im Gleichgewicht. Die mit der Zeit erfolgende Annäherung des Systems an den Gleichgewichtszustand läßt sich durch Geschwindigkeitsgleichungen beschreiben. Solange die Abweichung vom Gleichgewicht klein ist, ist eine Linearisierung der Geschwindigkeitsgleichungen möglich. Somit ist die Geschwindigkeit, mit der die kleine Differenz zwischen aktueller Konzentration und Gleichgewichtskonzentration verschwindet, proportional zur Differenz selbst. Der reziproke Proportionalitätsfaktor hat die Dimension einer Zeit und wird Relaxationszeit $\tau$ genannt. Es gilt ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau}(c-\bar{c}) \quad , \qquad \text{(III,1)}$$

d.h., die Änderung der Konzentration c eines Reaktanten ist proportional seiner Abweichung vom zugehörigen Gleichgewichtswert $\bar{c}$.

Die Zeitkonstante $\tau$ der Relaxation hängt im allgemeinen von den Geschwindigkeitskonstanten $k_i$, den Gleichgewichtskonstanten $K_j$, den Konzentrationen der Reaktionspartner $c_k$ und vom Mechanismus der Reaktion ab:

$$\tau = \tau(k_i, K_j, c_k, \text{Mechanismus}) \quad . \qquad \text{(III,2)}$$

Außer der Relaxationszeit $\tau$ enthält die Amplitude $x_o$ eines Relaxationseffektes noch weitere Informationen über Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Daten, z.B. über die Reaktionsenthalpie $\Delta H_j$ und die Reaktionsvolumina $\Delta V_j$:

$$x_o = x_o(K_j, \Delta H_j, c_k, \Delta V_j, \text{Mechanismus}) \; . \qquad \text{(III,3)}$$

## 2. Mechanismus der Bildung des inner-sphere - Komplexes

Zur kinetischen Beschreibung der Metallkomplexbildung in Lösungen wurde von EIGEN [10] folgender Mechanismus vorgeschlagen, der inzwischen durch viele Untersuchungen an Metallkomplexen bestätigt wurde:

$$M^{m+} + L^{l-} \overset{\text{I}}{\rightleftharpoons} MSSL^{(m-l)+} \overset{\text{II}}{\rightleftharpoons} MSL^{(m-l)+} \overset{\text{III}}{\rightleftharpoons} ML^{(m-l)+} \qquad \text{(III,4)}$$

Hierin stehen S für die Lösungsmittelmoleküle, $M^{m+}$ für das Metall-Ion (Kation), $L^{l-}$ für den Liganden (Anion) und $^{m+}$ bzw. $^{l-}$ für die Wertigkeiten der Ionen. In wäßrigen Lösungen sind alle Metallionen hydratisiert, d.h., wegen der elektrostatischen Wechselwirkung existiert zwischen dem Zentralion und den umgebenden Wassermolekülen eine starke Bindung. Um das $V^{4+}$-Ion des verzerrt oktaedrisch koordinierten $VO^{2+}$-Ions bilden 5 $H_2O$-Moleküle die innere Hydrathülle (Abb. 5).

Im ersten Schritt dieses Mechanismus (III,4) erfahren die freien solvatisierten Metallionen und Liganden eine gegenseitige Anziehung durch die COULOMB-Wechselwirkung. Wenn sich Metallionen und Liganden einander so weit genähert haben, daß sie nur noch durch die Lösungsmittelmoleküle der inneren Solvathülle der Ionen getrennt sind, wird der sogenannte "outer-

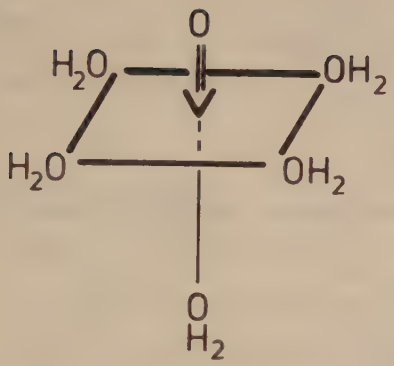



Abb. 5: Vanadyl-Ion mit 5 $H_2O$-Molekülen nach [17]

outer sphere"-Komplex, MSSL, gebildet. Diese Reaktion verläuft mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ($\tau$ ist etwa $10^{-9}$ sec) [10]. Im zweiten Schritt wird der "outer-sphere"-Komplex, MSL, gebildet, wobei eine Lösungsmittelschicht die Ionen trennt. Auch dieser Schritt ist sehr schnell, allerdings nicht so schnell wie der erste. - Schließlich wird im dritten Schritt durch direkten Kontakt von Metallion und Ligand der "inner-sphere"-Komplex gebildet.

Für die Untersuchungen mit der oben beschriebenen Drucksprungapparatur sind die ersten beiden Schritte zu schnell. Deshalb können die zugehörigen Gleichgewichte bei den hier durchgeführten Experimenten stets als eingestellt betrachtet werden. Außerdem war es im Falle des $VOSO_4$ nicht möglich, die Existenz eines "outer-outer sphere"-Komplexes in einer den anderen Komplexen vergleichbaren Konzentration nachzuweisen (s. unten). Deshalb wird in dieser Arbeit der Komplex MSSL vernachlässigt. Zur Beschreibung der Komplexbildung wird dann folgendes, verkürztes Reaktionsschema benutzt:

$$\underset{①}{M^{m+} + L^{l-}} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} \underset{②}{MSL^{(m-l)+}} \overset{K_i}{\rightleftharpoons} \underset{③}{ML^{(m-l)+}} \qquad \text{(III,5)}$$

mit

$$K_o = \frac{k_{21}}{k_{12}} = \frac{c_2 f_2}{c_M f_{M^+} \cdot c_L f_{L^-}} \quad , \qquad \text{(III,6)}$$

$$K_i = \frac{k_{23}}{k_{32}} = \frac{c_3}{c_2} \quad , \qquad \text{(III,7)}$$

wobei $K_o$, $K_i$ die Gleichgewichtskonstanten des "outer-sphere" - bzw. "inner-sphere" - Komplexes, $k_{\mu\nu}$ die Geschwindigkeitskonstanten, $c_x$ die Konzentrationen der beteiligten Spezies und $f_y$ die Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Ionen darstellen.

Aufgrund kinetischer Untersuchungen vieler "inner-sphere" - "outer-sphere" - Umwandlungen an verschiedenen Kationen und Liganden ergaben sich für die Geschwindigkeit dieser Reaktion [18]:

a) eine starke Abhängigkeit von der Art des Kations (z.B. Wertigkeit, Größe, Dipolcharakteristik)

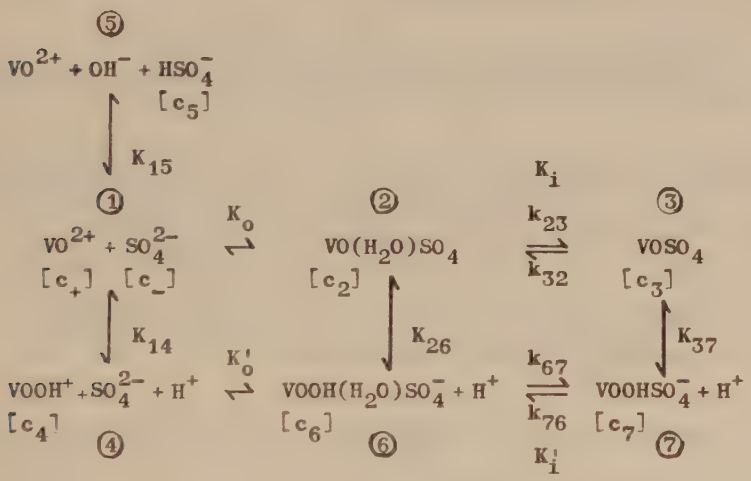
und

b) eine relative Unabhängigkeit von der Art der Liganden.

3. Das Reaktionsschema

Die kinetischen Messungen haben ergeben, daß für Vanadylsulfat die outer-sphere $\rightleftharpoons$ inner-sphere - Umwandlung basenkatalysiert ist. Zur Auswertung der Relaxationszeit muß die Hydrolyse der Ionen berücksichtigt werden. Die Geschwindigkeiten dieser protolytischen Reaktionen sind zwar diffusionskontrolliert, so daß sie mit unserer Drucksprungapparatur nicht zu beobachten sind; jedoch ermöglichen sie eine Katalyse des langsamen Prozesses. Außerdem beeinflussen diese Reaktionen die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanten. Auch der Einfluß der Kon-

zentration an $HSO_4^-$ und $VOOH^+$ muß in die Betrachtung einbezogen werden. Daher wird zur Beschreibung der Messungen folgendes Reaktionsschema benutzt:




(III,8)

② und ⑥ sind die outer-sphere - Komplexe, ③ und ⑦ die inner-sphere - Komplexe. Der Übersichtlichkeit wegen sind die in der Hydrathülle der Ionen gebundenen Wassermoleküle nicht aufgeführt.

Die im Reaktionsschema mit $\rightleftharpoons$ beschriebenen Reaktionswege sind sehr schnell. Die beiden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte ② $\rightleftharpoons$ ③ und ⑥ $\rightleftharpoons$ ⑦ befinden sich in einem Ring des Reaktionsschemas, so daß nur eine Relaxationszeit beobachtet wird.

4. Kinetische Gleichungen der $VOSO_4$ - inner-sphere - Komplexbildung

Die kinetische Gleichung für die Bildung des inner-sphere - Komplexes nach (III,8) lautet:

$$\frac{d(c_3 + c_7)}{dt} = k_{23}c_2 - k_{32}c_3 + k_{67}c_6 - k_{76}c_7 \cdot \qquad \text{(III,9)}$$

Daraus folgt für die Relaxationszeit $\tau$:

$$\frac{1}{\tau} = k_{32}\frac{\delta c_3}{\delta c_3+\delta c_7} - k_{23}\frac{\delta c_2}{\delta c_3+\delta c_7} + k_{76}\frac{\delta c_7}{\delta c_3+\delta c_7} - k_{67}\frac{\delta c_6}{\delta c_3+\delta c_7} \cdot \qquad \text{(III,10)}$$

Im Zeitbereich der Messungen kann man die protolytischen Gleichgewichte ($K_{26}$ und $K_{37}$) stets als eingestellt betrachten, d.h. $\delta K_{26} = 0$, $\delta K_{37} = 0$. Deshalb lassen sich die Konzentrationen $c_6$ und $c_7$ als Funktionen von $c_2$, $c_3$ und $c_H$ sowie der Gleichgewichtskonstanten $K_{26}$ und $K_{37}$ beschreiben:

$$K_{26} = \frac{c_6 f_I \, c_H f_I}{c_2}, \qquad \text{(III,11a)}$$

daraus folgt

$$c_6 = K_{26}\frac{c_2}{c_H f_I^2} \qquad \text{(III,11b)}$$

und

$$K_{37} = \frac{c_7 f_I \, c_H f_I}{c_3}, \qquad \text{(III,12a)}$$

daraus folgt

$$c_7 = K_{37}\frac{c_3}{c_H f_I^2}, \qquad \text{(III,12b)}$$

wobei $f_I$ die Aktivitätskoeffizienten für die einwertigen Ionen darstellt. $c_6$ und $c_7$ in (III,9) eingesetzt, liefert:

$$\frac{d(c_3+c_7)}{dt} = k_{23}c_2 - k_{32}c_3 + k_{67}K_{26}\frac{c_2}{c_H f_I^2} - k_{76}K_{37}\frac{c_3}{c_H f_I^2}. \qquad \text{(III,9a)}$$

Durch entsprechende Variation erhält man dann für $1/\tau$:

$$\frac{1}{\tau} = k_{32}\frac{\delta c_3}{\delta c_3+\delta c_7} - k_{23}\frac{\delta c_2}{\delta c_3+\delta c_7} + \frac{k_{76}K_{37}}{c_H f_I^2}\cdot\frac{\delta c_3}{\delta c_3+\delta c_7}$$
$$- \frac{k_{76}K_{37}\,c_3\,\delta c_H}{f_I^2 c_H^2(\delta c_3+\delta c_7)} - \frac{k_{67}K_{26}}{c_H f_I^2}\frac{\delta c_2}{\delta c_3+\delta c_7} + \frac{k_{67}K_{26}\,c_2\,\delta c_H}{f_I^2 c_H^2(\delta c_3+\delta c_7)} \quad . \qquad \text{(III,10a)}$$

Die Variation in $f_I$ wird hier vernachlässigt, da sie nur eine Korrektur eines relativ kleinen Termes ist.

Gl. (III,10a) vereinfacht sich zu:

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32}+\frac{k_{76}K_{37}}{c_H f_I^2}\right)\frac{\delta c_3}{\delta c_3+\delta c_7} - \left(k_{23}+\frac{k_{67}K_{26}}{c_H f_I^2}\right)\frac{\delta c_2}{\delta c_3+\delta c_7} \quad . \qquad \text{(III,10b)}$$

Vor dem Drucksprung ($t \leq 0$) befindet sich das System im Gleichgewicht. Unmittelbar nach dem Drucksprung entsprechen die Konzentrationen (die bisherigen Gleichgewichtskonzentrationen) $c_i$ nicht den neuen Gleichgewichtswerten $\bar{c}_i$, d.h., es existieren aktuelle Abweichungen $\delta c_i$. Folglich gilt:

$$c_i = \bar{c}_i + \delta c_i \quad , \qquad \text{(III,13)}$$

wobei die $\bar{c}_i$ zeitunabhängig sind, während sich die augenblicklichen Konzentrationen $c_i$ und daher auch die Abweichungen $\delta c_i$ mit der Zeit ändern. Somit gelten folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$k_{23}\bar{c}_2 = k_{32}\bar{c}_3 \qquad \text{(III,14)}$$

und

$$k_{67}\frac{K_{26}\bar{c}_2}{\bar{c}_H} = k_{76}\frac{K_{37}\bar{c}_3}{\bar{c}_H} \quad . \qquad \text{(III,15)}$$

Da $\bar{c}_j$ zeitunabhängig, folgt aus (III,15)

$$\frac{K_{26}k_{67}}{\bar{c}_H f_I^2} = k_{76} K_i \frac{K_{37}}{\bar{c}_H f_I^2} , \qquad \text{(III,16)}$$

wobei $K_i = \bar{c}_3/\bar{c}_2 = k_{23}/k_{32}$ die Stabilitätskonstante des inner-sphere-Komplexes ist. [Wegen (III,15) und (III,16) entfällt eine getrennte Betrachtung der basenkatalysierten Gleichgewichtskonstanten $K_i$!]. In (III,10b) eingesetzt, erhält man für $1/\tau$ den relativ einfachen Ausdruck:

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32} + \frac{k_{76}K_{37}}{\bar{c}_H f_I^2}\right)\left(\frac{\delta c_3}{\delta c_3+\delta c_7} - K_i \frac{\delta c_2}{\delta c_3+\delta c_7}\right). \qquad \text{(III,10c)}$$

Für die Massenbilanz des $VO^{2+}$ gilt:

$$c_+ + c_2 + c_3 + c_4 + c_6 + c_7 = \text{const} = c_o \qquad \text{(III,17)}$$

und somit für die Konzentrationsänderung nach dem Drucksprung:

$$\delta c_+ + \delta c_2 + \delta c_3 + \delta c_4 + \delta c_6 + \delta c_7 = 0 . \qquad \text{(III,17a)}$$

Entsprechend erhält man für $SO_4^{2-}$ und $H^+$ die Gleichungen:

$$\delta c_- + \delta c_2 + \delta c_3 + \delta c_5 + \delta c_6 + \delta c_7 = 0 \qquad \text{(III,18)}$$

und

$$\delta c_H + \delta c_5 - \delta c_4 - \delta c_6 - \delta c_7 = 0 . \qquad \text{(III,19)}$$

Weil die Messungen im Bereich pH < 3,5 durchgeführt wurden, konnte $\delta c_{OH}$ vernachlässigt werden.

Da, wie schon angeführt, die Schritte ① ⇄ ⑤, ① ⇄ ④, ① ⇄ ② und ④ ⇄ ⑥ für das zeitliche Auflösungsvermögen unserer

Apparatur zu schnell sind, können diese Gleichgewichte als immer eingestellt betrachtet werden; demnach gilt:

$$\delta K_{15} = \delta\left(\frac{c_5 f_I}{c_- f_{II} \cdot c_H f_I}\right) = 0 , \qquad \text{(III,20)}$$

$$\delta K_{14} = \delta\left(\frac{c_4 f_I \cdot c_H f_I}{c_+ f_{II}}\right) = 0 , \qquad \text{(III,21)}$$

$$\delta K_{12} = \delta K_o = \delta\left(\frac{c_2 f_I}{c_+ f_{II} \cdot c_- f_{II}}\right) = 0 , \qquad \text{(III,22)}$$

$$\delta K_{46} = \delta K_o' = \delta\left(\frac{c_6 f_I}{c_4 f_I \cdot c_- f_{II}}\right) = 0 , \qquad \text{(III,23)}$$

wobei die $f_{I,II}$ die Aktivitätskoeffizienten für ein- bzw. zweiwertige Ionen darstellen, die nach der DAVIES-Formel [19]

$$-\log f = 0{,}5\, z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3\, I\right) \qquad \text{(III,24)}$$

berechnet wurden. In diesem Ausdruck ist $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i$ die Ionenstärke und z die Wertigkeit. In dieser Näherung hängt also der Aktivitätskoeffizient nur von der Ladung des Ions und von der Ionenstärke ab. Es muß hier aber doch erwähnt werden, daß in weiterer Näherung der Aktivitätskoeffizient auch vom Dipolmoment des Assoziats abhängt. Dieser Tatbestand ist in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Da bei Drucksprungexperimenten die Ionenstärke im wesentlichen von den Ionen bestimmt wird, die an der Reaktion teilnehmen, kann die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vom Ablauf der Reaktion nicht vernachlässigt werden ($df \neq 0$). Gl. (III,20) wird umgeformt:

$$\delta \ln K_{15} = \left( \frac{\delta c_5}{c_5} + \frac{\delta f_I}{f_I} - \frac{\delta c_-}{c_-} - \frac{\delta f_{II}}{f_{II}} - \frac{\delta c_H}{c_H} - \frac{\delta f_I}{f_I} \right) = 0 ,$$

und man erhält:

$$\frac{\delta c_5}{c_5} \beta_5 - \frac{\delta c_-}{c_-} \beta_- - \frac{\delta c_H}{c_H} \beta_H = 0 , \qquad \text{(III,20a)}$$

wobei $\beta_\nu \equiv (1 + d \ln f_\nu / d \ln c_\nu)$ ist.

Wegen der Kleinheit der hier auftretenden Variationen läßt sich der Differenzenquotient durch den Differentialquotienten ersetzen. Den Quotienten $d \ln f_\nu / d \ln c_\nu$ erhält man ebenfalls aus der DAVIES-Formel. - Die Gln (III,21) bis (III, 23) werden entsprechend behandelt und liefern:

$$\frac{\delta c_4}{c_4} \beta_4 + \frac{\delta c_H}{c_H} \beta_H - \frac{\delta c_+}{c_+} \beta_+ = 0 , \qquad \text{(III,21a)}$$

$$\frac{\delta c_2}{c_2} - \frac{\delta c_+}{c_+} \beta_+ - \frac{\delta c_-}{c_-} \beta_- = 0 , \qquad \text{(III,22a)}$$

$$\frac{\delta c_6}{c_6} \beta_6 - \frac{\delta c_4}{c_4} \beta_4 - \frac{\delta c_-}{c_-} \beta_- = 0 . \qquad \text{(III,23a)}$$

Da die Messungen nur in einem pH-Bereich durchgeführt wurden, in dem die Konzentrationen der hydrolysierten Spezies relativ klein waren, - es gilt: $c_6, c_7 \ll c_2, c_3, c_+, c_-, c_5$ - ist es erlaubt, $\delta c_6$ und $\delta c_7$ wegen Kleinheit der Variation unberücksichtigt zu lassen. Aufgrund dieser Einschränkung ($\delta c_7 \ll \delta c_3$) wird auch der Ausdruck (III,10c) für $1/\tau$ weiter vereinfacht:

$$\frac{1}{\tau} = \left( k_{32} + \frac{k_{76} K_{37}}{c_H f_I^2} \right) \left( 1 - K_i \frac{\delta c_2}{\delta c_3} \right) . \qquad \text{(III,10d)}$$

Elementare Rechenschritte, angewendet auf das System der sieben Gleichungen (III,17a) bis (III,23a), liefern für den Quotienten $\delta c_2/\delta c_3$ aus der Relaxationsgeschwindigkeitsgleichung (III,10d):

$$\frac{\delta c_2}{\delta c_3} = -\frac{K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}{1 + K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})} \quad . \qquad \text{(III,25)}$$

Dabei ist $\gamma_{x,y} = (1 + \delta c_x/\delta c_y)^{-1}$.

Die Gl. (III,10d) für die reziproke Relaxationsgeschwindigkeit der inner-sphere - Komplexbildung lautet somit:

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32} + \frac{k_{76} K_{37}}{c_H f_I^2}\right)\left[1 + K_i \frac{K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}{1 + K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}\right]. \quad \text{(III,10e)}$$

Die Lösung aus dem Gleichungssystem (III,17a) bis (III,23a), besonders die Berechnung von $\gamma_{x,y}$ und die numerische Auswertung, wird im Abschnitt III,6 diskutiert.

## 5. Experimentelles

Zur Herstellung der Meßlösungen wurde das $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ - Salz der Firma FLUKA AG. Nr. 94730 "purum" verwendet. Als Lösungsmittel diente zweifach destilliertes Wasser. Die Kompensationszelle war jeweils mit einer KCl-Lösung gefüllt, da diese Substanz keine chemischen Relaxationseffekte zeigt. Um über den gesamten Temperaturbereich einer Meßreihe optimalen Abgleich zwischen Meß- und Vergleichszelle in der Brückenschaltung zu haben, wurden die Konzentrationen der Kompensationslösungen so gewählt, daß sie nahezu die gleichen elektrischen Eigenschaften (Ohmscher, kapazitiver Widerstand) besaßen, wie

die jeweilige Meßlösung.

Die Reinigung der Leitfähigkeitszellen erfolgte mit Chromschwefelsäure und zweifach destilliertem Wasser. Alle Lösungen sowie das Druckwasser für den Autoklaven wurden sorgfältig entgast (siehe Kapitel II,1).

Wegen der sehr kleinen Amplitude der chemischen Relaxation mußten alle Bestimmungen der Relaxationszeit durch mehrere, d.h. bis zu zehn, Überlagerungen von Experimenten erfolgen, um die Größe $\tau$ mit genügender Präzision zu ermitteln. Aufgrund dieser vorgenannten Bemühungen war es möglich, die Relaxationszeiten für das $VOSO_4$-System mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2 % zu erhalten.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{32}$ und des Produktes $k_{76}K_{37}$ (Gl. III,10e) wurden sechs Einwaagekonzentrationen $c_o$ des Vanadylsulfats zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ M und 0,2 M variiert. Um Aussagen über die Aktivierungsenergie $E_A$ zu machen, wurden für jede Lösung die $\tau$-Zeiten bei sieben bis acht verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 4 und 40° C gemessen. Da eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der H-Ionen-Konzentration zu erwarten war, wurde der pH-Wert der Lösungen durch Zugabe von $HClO_4$ herabgesetzt. Unter Berücksichtigung aller sechs Einwaagekonzentrationen überdeckte die pH-Änderung den Bereich zwischen pH = 1,57 und pH = 3,55, wobei eine Genauigkeit der pH-Messung von $\pm$ 0,05 pH-Einheiten abgeschätzt wurde. - Die zur Einstellung des pH-Wertes benötigten $HClO_4$-Mengen waren zu gering, um einen Einfluß auf $c_o$ auszuüben.

Da die Thermostatierung des Autoklaven exakt auf eine be-

stimmte Temperatur nur sehr schwer zu erreichen ist, wurden im angegebenen Temperaturbereich die $\tau$-Zeiten für beliebig eingestellte Temperaturen ($\pm$ 0,1° C) gemessen. Gemäß der Auftragung $\ln 1/\tau$ gegen $1/T\ [^{\circ}K]^{-1}$ (in Analogie zur ARRHENIUS-Auftragung) - was in guter Näherung eine Gerade der Form $y = ax + b$ ergibt - wurde ein Interpolationsverfahren nach der "least-square-fit" - Methode angewendet. Man erhält somit eine beste Gerade durch alle Meßpunkte einer bestimmten Lösung (ausgewiesen durch $c_o$ und pH). Durch Einsetzen einer gewünschten Temperatur in diese Gerade erhält man die entsprechende Relaxationszeit $\tau$. In Abb. 6 ist ein Beispiel hierfür gegeben.

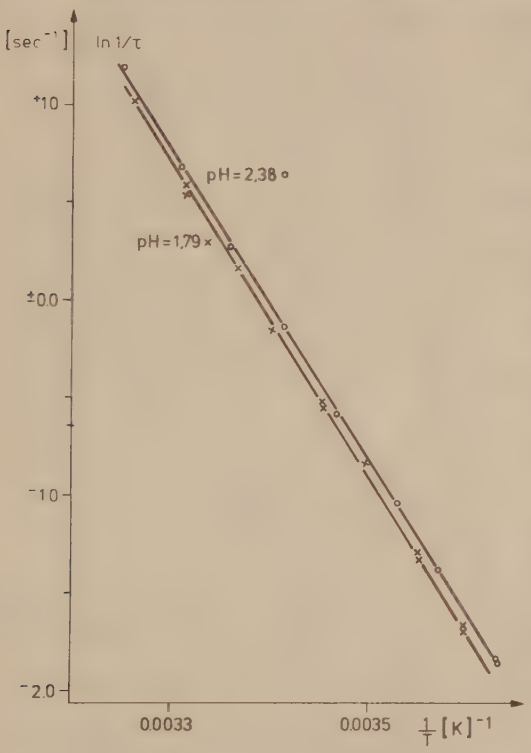



Abb. 6: Die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Temperatur ($c_o$ = 0,2 M; pH = 1,79 bzw. pH = 2,38)

Aus der Fülle der Meßdaten seien hier, repräsentativ für alle Konzentrationen, die Relaxationszeiten der 0,005 M $VOSO_4$-Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

$\tau$-Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert
für 0,005 M $VOSO_4$. $\tau$-Zeit in msec

| T °C \ pH | 2,43 | 2,81 | 2,91 | 2,99 | 3,05 | 3,29 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 3,10 | 3,01 | 2,94 | 2,92 | 2,87 | 2,88 |
| 15 | 1,98 | 1,88 | 1,86 | 1,84 | 1,80 | 1,79 |
| 25 | 0,85 | 0,79 | 0,77 | 0,77 | 0,73 | 0,73 |
| 35 | $0,38_3$ | $0,33_3$ | $0,34_1$ | $0,34_0$ | $0,31_8$ | $0,31_3$ |

Die hier erkennbar werdenden Tendenzen in der Veränderung der Relaxationszeit $\tau$ ließen sich ebenso an den entsprechenden Tabellen für die fünf anderen $VOSO_4$-Konzentrationen aufzeigen.

In den beiden folgenden Abbildungen (Abb. 7 und Abb. 8) sind für 25° C alle Meßergebnisse der einzelnen Konzentrationen in einer Darstellung $1/\tau$ gegen $1/a_H f_I$ aufgetragen. Die Benennung der Abszisse wurde deswegen gewählt, weil im allgemeinen Ausdruck für $1/\tau$ (Gl. III,10e) unter anderem die Variable $1/c_H f_I^2$ erscheint. Da die H-Ionen-Konzentration an sich nicht genau bekannt ist und mit der Messung bzw. Angabe des pH-Wertes letztlich die H-Ionen-Aktivität $a_{H^+}$ bestimmt wird, erschien es zweckmäßiger, über den Ausdruck $a_{H^+} = c_H f_I$ die oben genannte Abszissenbenennung einzuführen. Zur Bestimmung von $f_I$ sei auf Abschnitt III,6 hingewiesen. - Die in Abbn 7 und 8 eingezeichneten Geraden wurden mit den in Abschnitt III,6 erhaltenen Werten für die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten berechnet.

Auf einige Aspekte und Schwierigkeiten bei den Messungen

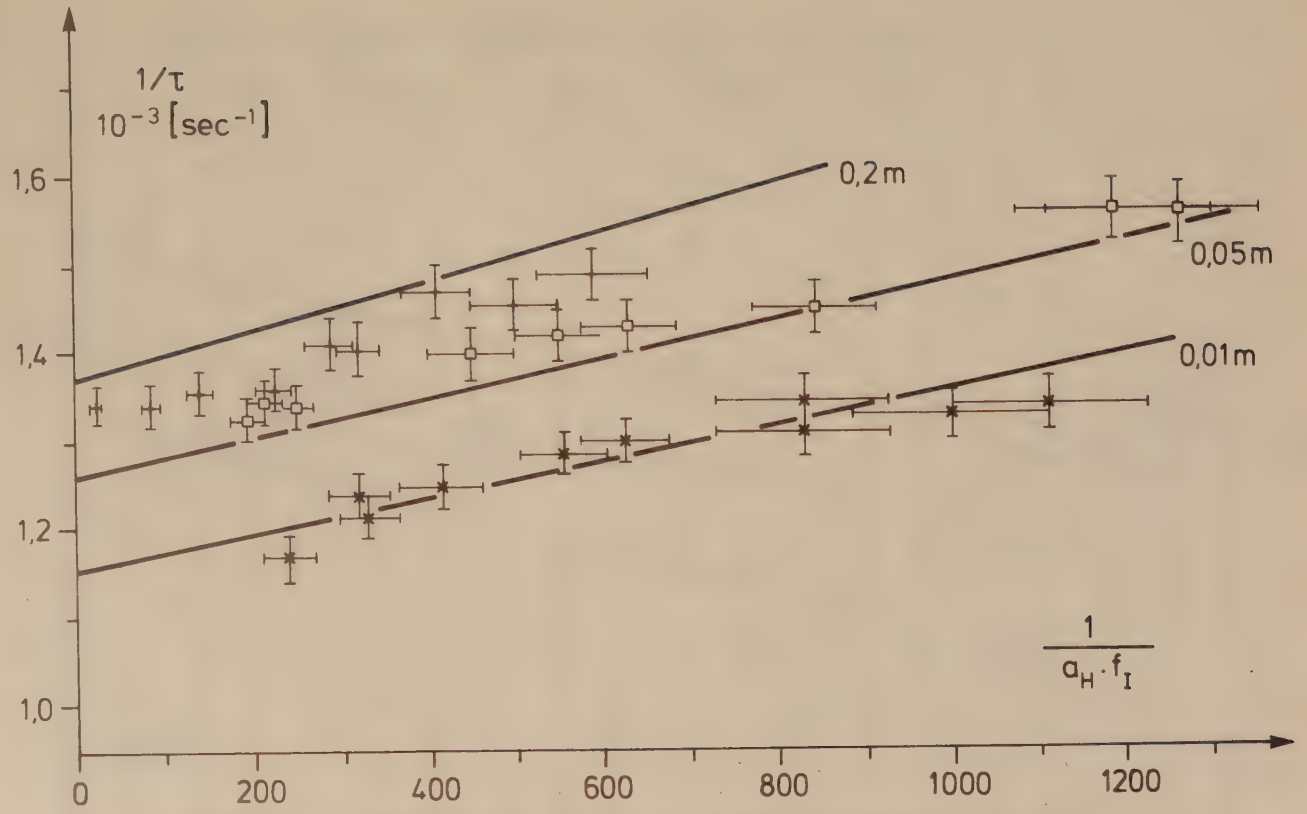



Abb. 7: $1/\tau$ gegen $1/a_H f_I$ für 0,2; 0,05 und 0,01 M $VOSO_4$ bei 25° C

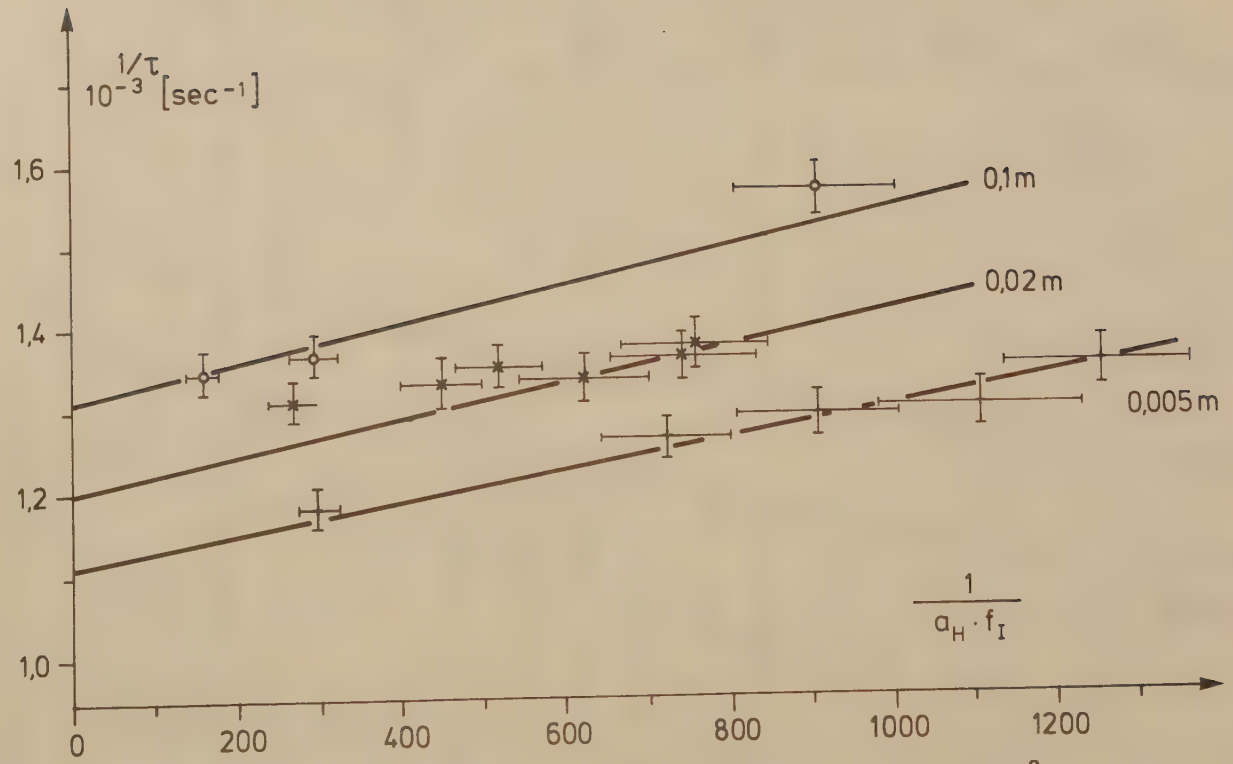



Abb. 8: $1/\tau$ gegen $1/a_H f_I$ für 0,1; 0,02 und 0,005 M $VOSO_4$ bei 25° C

sollte hier noch hingewiesen werden. - Die Untersuchungen an wäßrigen $VOSO_4$-Lösungen verlangten deshalb eine so hohe Präzision, weil das System auf Änderungen innerhalb der hier benutzten Konzentrations- und pH-Bereiche nur sehr schwach reagierte. So betrug bei 25° C der größte Unterschied der $1/\tau$-Werte aller Konzentrationen nur 25 % (0,005 M: $1/\tau$ = 1,18; 0,05 M: $1/\tau$ = 1,57). Auch die maximalen Amplituden des Relaxationseffektes sind mit ihrer Schwankung zwischen $\delta R/R$ = 1 ‰ und 8 ‰ sehr bescheiden ausgefallen. Die verdünnteste $VOSO_4$-Lösung (0,005 M) war ohne Zugabe von Säure ($HClO_4$) nicht stabil. Innerhalb kurzer Zeit (1 std, bei Lichteinfluß kürzer) verfärbte sich die blaue $VOSO_4$-Lösung nach grün, wobei der pH-Wert von 3,55 auf 3,20 absank. In Anbetracht der spektrochemischen Reihe, in der das $OH^-$-Ion links vom $H_2O$ steht und in der für ein und dasselbe Metallion die Aufspaltung der d-Niveaus von links nach recht zunimmt, darf angenommen werden, daß bei dieser Blau-Grün-Umwandlung ein Übergang von aquatisierten $VO^{2+}$-Ionen zu $(VOOH)_n^-$-Ionen bzw. zu Polynuklear-Komplexen $(VO)_x(OH)_y$ vonstatten geht, denn $OH^-$ ergibt eine schwächere Aufspaltung als das $H_2O$-Molekül.

Da das Vanadylsulfatsalz nur mit einer Spezifikation "purum" zur Verfügung stand, war zu überprüfen, ob die niedrigen pH-Werte, die die $VOSO_4$-Lösungen auch ohne Säurezugabe haben, im wesentlichen von der Hydrolyse des Vanadyls oder von Resten freier Säure in der Substanz herrühren. Dazu wurde folgende Abschätzung vorgenommen: Eine wäßrige 0,005 M $VOSO_4$-Lösung hat ohne Fremdionenzugabe einen pH-Wert von 3,55 $\pm$ 0,05. Mit $f_I \cdot [H^+] = 10^{-3,55}$ und $f_I \simeq 0,85$ ergibt das eine H-Ionenkonzentration von etwa $[H^+] \simeq 3,3 \cdot 10^{-4}$. Eine 0,2 M $VOSO_4$-Lösung

besitzt unter gleichen Voraussetzungen den pH-Wert: $2{,}64 \pm 0{,}05$. Daraus folgt $[H^+] \simeq 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ mit $f_I = 0{,}75$ Das heißt, daß bei einer Vergrößerung der Einwaagekonzentration um den Faktor 40 (= 0,2/0,005) sich die H-Ionenkonzentration nur verzehnfacht. Somit kann angenommen werden, daß das pH durch die Hydrolyse des $VO^{2+}$ und nicht durch in der Substanz vorhandene freie Säure verursacht wird.

Ein besonders schwieriges Kapitel ist die pH-Messung selbst. Da aus der Auftragung $1/\tau \longrightarrow 1/a_H f_I$ (siehe Abbn 7 und 8) Größen, wie die Geschwindigkeitskonstante $k_{32}$, bestimmt werden sollten, waren möglichst exakte pH-Messungen nötig, denn weil der pH-Wert in $a_H = 10^{-pH}$ im Exponenten steht, hatten schon kleine Abweichungen große Fehlerbreiten zur Folge. Trotz aller Bemühungen konnten die pH-Werte wegen mangelnder Reproduzierbarkeit nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}05$ bestimmt werden. Die Messungen wurden mit einem Polymetron-pH-Meter 42 D und INGOLD - Einstabmeßketten Lot 401 durchgeführt. Als Eich- und Vergleichslösungen wurden 0,1 n HCl (J.T. BAKER) und die "Puffer-Titrisole" von MERCK benutzt.

Um die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der $VOSO_4$-Lösungen zu überprüfen, wurden für zwei $VOSO_4$-Lösungen mit ungefähr 0,2 M bzw. 0,005 M die pH-Werte bei 10, 15, 25 und 35° C gemessen. Dabei wurde das pH-Meter jeweils nach den Ausführungen von PETERSEN [20] geeicht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 9 dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde daher für alle pH-Werte im Bereich zwischen 10° C und 35° C Temperaturinvarianz angenommen.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten f, die nach der DAVIES-Formel berechnet wurden, mußte unter-

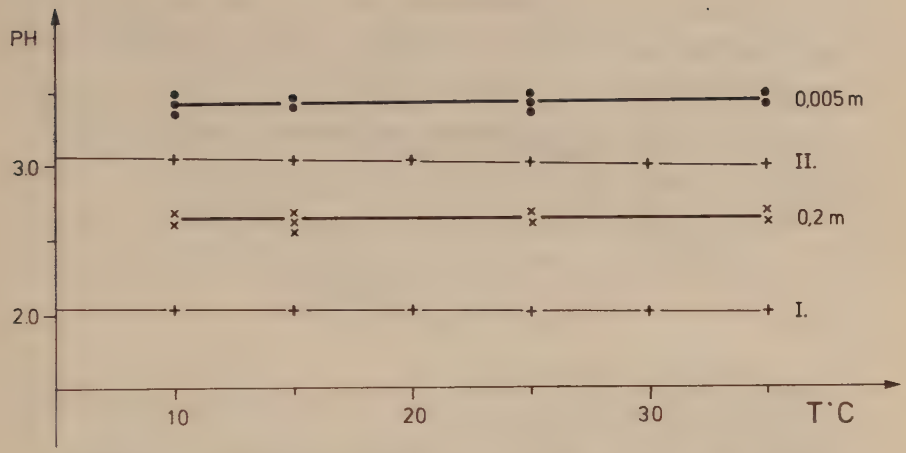



Abb. 9: Messung der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes zweier $VOSO_4$-Lösungen (Verlauf der Eichkurven siehe [20], I = Glykokoll 2, II = Glykokoll 3)

sucht werden, da diese mehr empirische Formel eigentlich nur für 25° C gilt. Nach DEBYE-HÜCKEL ist für stark verdünnte, wäßrige Lösungen näherungsweise

$$\log f \sim (\varepsilon T)^{3/2} . \qquad \text{(III,26)}$$

Wie aus Tabelle II zu erkennen ist, ergab sich für eine Temperaturänderung von 15° C auf 35° C kein wesentlicher Einfluß auf f. Das liegt daran, daß ε (= die DK des reinen $H_2O$) und die Temperatur [°K] gegenläufig sind.

Das Dipolmoment des $VO^{2+}$-Ions dürfte ebenfalls den Aktivitätskoeffizienten beeinflussen. Dieser Effekt wird jedoch in der Ableitung der DEBYE-HÜCKEL-Formel und ihren Erweiterungen, wie z.B. die von DAVIES, nicht berücksichtigt. Im Rahmen der Meßfehler dieser Arbeit erscheint diese Vernachlässigung erlaubt.

Tabelle II

Berechnung von $(\varepsilon T)^{-3/2}$ im Bereich von $15^{o} \rightarrow 35^{o}$ C

| T °C | 15 | 25 | 35 |
|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | 82,22 | 78,54 | 75 |
| T °K | 288,16 | 298,16 | 308,16 |
| $(\varepsilon T)^{-3/2}$ | $2,74 \cdot 10^{-7}$ | $2,76 \cdot 10^{-7}$ | $2,85 \cdot 10^{-7}$ |

## 6. Auswertung der Messungen

### a) Berechnung von $K_o$ und $K_i$

Im folgenden soll zunächst gezeigt werden, wie aus den Meßdaten ($c_o$, $\tau$, $p_H$ bzw. $a_H$) und bekannten Konstanten ($K_{14} = K_{OH}$, $K_{15} = K_H$) mittels Gl. (III,10e) die Stabilitätskonstanten $K_o$ und $K_i$ bestimmt werden. Die Relaxationszeit ist gegeben durch:

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32} + \frac{k_{76}K_{37}}{a_H f_I}\right)\left[1 + K_i \frac{K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}{1 + K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}\right] \quad \text{(III,10e)}$$

bzw.

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32} + \frac{k_{76}K_{37}}{a_H f_I}\right) \mathcal{M}.$$

Hieraus ist zu ersehen, daß $1/\tau$ sowohl von der Einwaage-Konzentration $c_o = c_+ + c_-$ als auch von der H-Ionenaktivität, also dem pH der Lösung, abhängig ist, was ja die Messungen auch bewiesen haben. Wegen dieser doppelten Abhängigkeit ist es für das $VOSO_4$-System nicht möglich, $K_o$ und $K_i$ in einem Ansatz zu berechnen, wie es z.B. für das $BeSO_4$-System möglich ist [4].

Deshalb haben wir in einem iterativen Verfahren zunächst mit variablen Sätzen von $K_o$ und $K_i$ für jedes $c_o$ und pH die Größe $\mu$ in Gl. (III,10e) bei 25° C berechnet. Dann wurde der Sachverhalt benutzt, daß nach Gl. (III,10e) für jede Gesamtkonzentration die pH-abhängigen Relaxationszeiten durch eine Gerade der Form

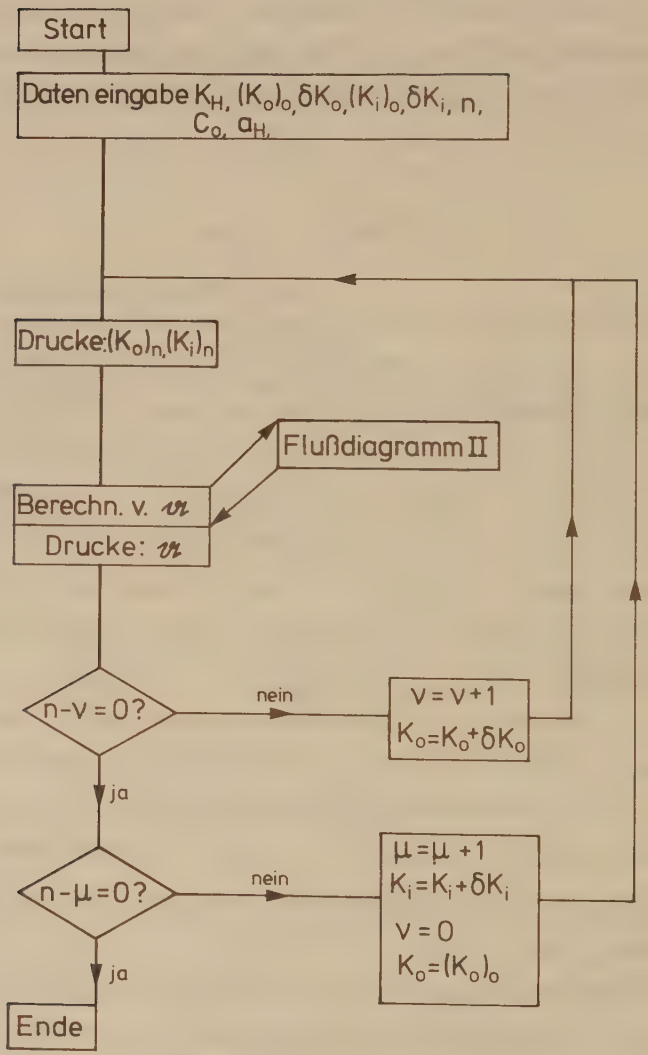
$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{k_{76}K_{37}}{f_I}\mu\right)\frac{1}{a_H} + k_{32}\mu \qquad \text{(III,27)}$$

beschrieben werden können. Da dieser lineare Zusammenhang für alle $c_o$ gilt, konnte die maximale Variation der $1/\tau$-Werte bei konstanter H-Ionenaktivität $a_H$ (bzw. pH) ermittelt werden. Der Vergleich der $1/\tau$-Werte der Meßreihe mit der größten Konzentration an $VOSO_4$ ($c_o$ = 0,2 M) und der kleinsten ($c_o$ = 0,005 M) lieferte eine Änderung der Relaxationszeit von 18 ± 3 %. Im abschließenden Schritt wurden die Größen $\mu$ dieser beiden Meßreihen daraufhin untersucht, für welches $K_o$ und $K_i$ das $\Delta\mu$ etwa 18 % entsprach.

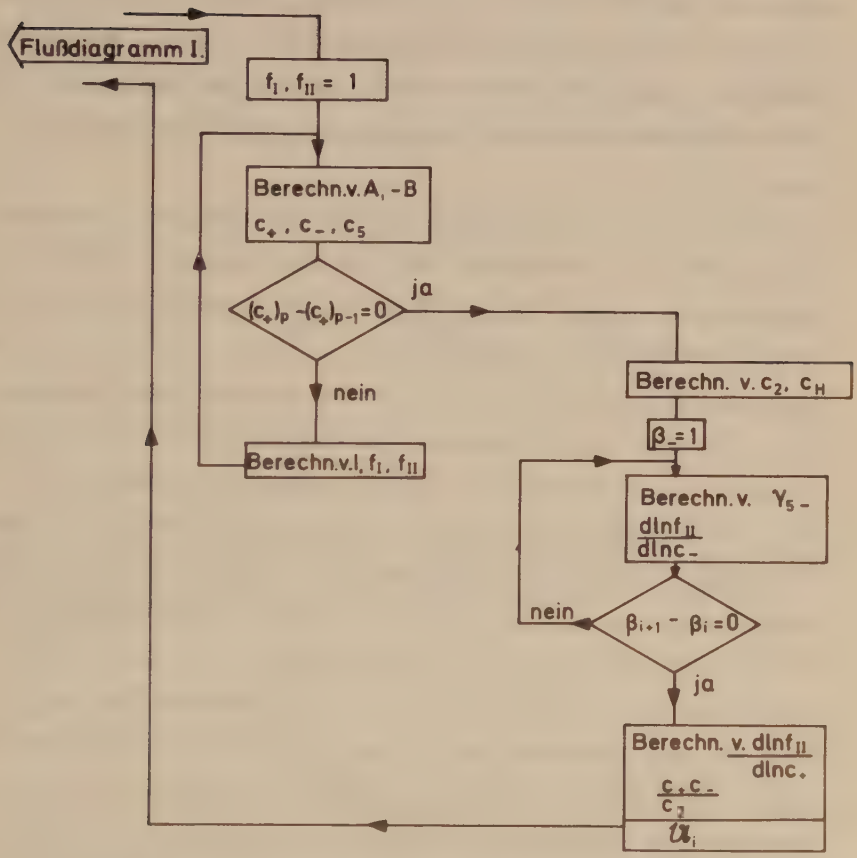
Nach dieser mehr prinzipiellen Ausführung sollen nun die Abschnitte im einzelnen sowie das Rechnerprogramm vorgestellt werden. - Bei der Berechnung von $\mu$ bedienten wir uns der Methoden der Variationsrechnung zur Lösung von Minimierungsproblemen. Die praktische Ausführung besorgte ein Tischrechner (WANG 600).

Das Programm beinhaltet als das Wesentliche zwei Rechenschleifen. In der Sekundärschleife werden für eine Konzentration bei vorgegebenen $K_o$ und $K_i$ der Ausdruck für $\mu$ (s. oben) berechnet, wobei die Konzentrationen der Reaktionspartner und

# Flußdiagramm I.



## Flußdiagramm II.




die Aktivitätskoeffizienten in einem iterativen Prozeß bestimmt wurden. Der Primärkreis steuert den Sekundärkreis durch definiert einstellbare Variationen $\delta K_o$ und $\delta K_i$, läßt die so erhaltenen $K_o$, $K_i$ und $\alpha_i$ ausdrucken und bricht die Rechnung mit Erreichen der vorher eingegebenen Laufzahl n ab (siehe Flußdiagramme I und II).

Soviel zum vereinfachten Ablauf des Programms. Die bei der nun folgenden detaillierten Behandlung von Gl. (III,10e) auftretenden Größen $f_I$, $f_{II}$, $c_x$, $\beta_x$ und $\gamma_{x,y}$ wurden natürlich im Programm berücksichtigt (siehe Flußdiagramm II) und daher auch berechnet. Ihre Einbeziehung in das Schema von vornherein hätte am Prinzip nichts geändert, sondern nur die Beschreibung kompliziert.

Wie schon aus der allgemeinen Beschreibung des Programms hervorgeht, ist die Bildung von $\mu$ in der Sekundärschleife das Hauptproblem. Immer dann, wenn ein Gleichungssystem einer direkten Lösung nicht zugänglich ist, z.B. wie hier bei $\mu$, wo die Unbekannten wechselseitig voneinander abhängen, empfiehlt es sich, für eine der Unbekannten ein neues Gleichungssystem aufzubauen, in dem diese außer von den bekannten Größen nur noch von der Variation eines Satzes von Parametern abhängt. In unserem Beispiel wurde eine Gleichung für $c_+$ aufgestellt. Zur Lösung dienten zwei Arten von variablen Parametern. Die eine war von außen manipulierbar ($K_o$, $K_i$) (siehe unten), die andere ($f_I$, $f_{II}$) (siehe unten) war im Programm mit einer Randbedingung vorgegeben. Bei der Berechnung von $c_+$ durch Iteration der zweiten "inneren" Parameterart ($f_I$, $f_{II}$) stellten die äußeren ($K_o$, $K_i$), unabhängig vom augenblicklichen Stand ihrer eigenen Variation, jeweils konstante Werte dar. Die Beendigung der Iteration erfolgte durch Kettenabbruch; die Kriterien dafür wurden fest einprogrammiert (siehe Flußdiagramm II, obere Schleife).

Die Lösung, die man nach dieser Methode erhält, diente dann der Bestimmung weiterer Unbekannter, zunächst $c_\nu$, $f_I$, $f_{II}$ und I. Als bekannt konnten vorausgesetzt werden: $c_o$, $a_H$, $K_{OH}$ =

$K_{14} = 2 \cdot 10^{-5}\,[M^{-1}]$ [21] und $K_H = K_{15} = 105\,[M^{-1}]$, wobei letztere aus den Ergebnissen von LIETZKE, STOUGHTON und YOUNG [22] rückgerechnet wurden, indem man in die Geradengleichung $\log K_H \rightarrow 1/T$ die gewünschte Temperatur einsetzte.

Nach den Gln (III,20) und (III,22) gilt, wobei für die Aktivitätskoeffizienten ungeladener Spezies eins gesetzt wurde:

$$K_{15} = \frac{c_5 f_I}{c_H f_I \cdot c_- f_{II}} , \qquad \text{(III,20)}$$

$$K_o = \frac{c_2}{c_+ c_- f_{II}^2} \qquad \text{(III,22)}$$

sowie

$$K_i = \frac{c_3}{c_2} . \qquad \text{(III,28)}$$

Bei den Berechnungen zeigte sich, daß $c_4$ wegen seiner Kleinheit vernachlässigt werden konnte. Damit lautet Gl. (III,17):

$$c_o = c_+ + c_2 + c_3 . \qquad \text{(III,17b)}$$

Aus (III,18) folgt:

$$c_o = c_- + c_2 + c_3 + c_5 . \qquad \text{(III,18a)}$$

Außerdem ist

$$c_H = \frac{a_H}{f_I} . \qquad \text{(III,29)}$$

Die DAVIES-Formel (III,25) für ein- bzw. zweiwertige Ionen lautet:

$$\log f_I = -0{,}5\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3\,I\right) \qquad \text{(III,30)}$$

bzw.

$$\log f_{II} = -2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3\,I\right). \qquad \text{(III,31)}$$

Das Auflösen der Gln (III,20), (III,22) und (III,28) nach $c_2$, $c_3$, $c_5$ und Einsetzen in (III,17b) und (III,18a) liefert unter Berücksichtigung von (III,29) folgende Ausdrücke für $c_o$:

$$c_o = c_+ + K_o c_+ c_- f_{II}^2 (1+K_i) \qquad \text{(III,17c)}$$

und

$$c_o = c_- + K_o c_+ c_- f_{II}^2 (1+K_i) + K_H \frac{a_H}{f_I} c_- f_{II}. \qquad \text{(III,18b)}$$

Nach elementaren Rechenschritten bezüglich (III,17c) und (III, 18b) erhält man einen quadratischen Ausdruck in $c_+$ und damit

$$c_+ = -\tfrac{1}{2}A + \sqrt{\tfrac{1}{2}A^2 - B}\ , \qquad \text{(III,32)}$$

wobei

$$A = \frac{1 + K_H \frac{a_H}{f_I} f_{II}}{(1+K_i)\, K_o\, f_{II}^2} \qquad \text{(III,32a)}$$

und

$$-B = \frac{c_o\left(1 + K_H \frac{a_H}{f_I} f_{II}\right)}{(1+K_i)\, K_o\, f_{II}^2}\ . \qquad \text{(III,32b)}$$

Für die anderen zu bestimmenden Größen gilt dann:

$$c_- = \frac{c_o}{1 + K_o c_+ f_{II}^2 (1+K_i) + K_H \frac{a_H}{f_I} f_{II}} , \qquad (III,33)$$

$$c_2 + c_3 = K_o c_+ c_- f_{II}^2 (1+K_i) , \qquad (III,34)$$

$$c_5 = K_H \frac{a_H}{f_I} c_- f_{II} \qquad (III,35)$$

und

$$I = \frac{1}{2}\left\{4 c_+ + 4 c_- + c_5\right\} . \qquad (III,36)$$

Die Berechnung von $c_+$ und den übrigen $c_\nu$ hängt außer von den bekannten Werten nur noch von den Unbekannten $K_o$, $K_i$, $f_I$ und $f_{II}$ ab. Andererseits sind $f_I$, $f_{II}$ über die Ionenstärke I Funktionen der $c_+$, $c_\nu$.

In der Startposition ist $f_I = f_{II} = 1$ gesetzt und die Werte von $K_o$, $K_i$ sind vorgegeben. Der Rechner bestimmt damit einen Satz $c_+$, $c_-$, $c_5$, der dann seinerseits neue Werte von I, $f_I$ und $f_{II}$ erstellt. Diese Iteration verläuft bis zum Erreichen der einprogrammierten Minimumsbedingung, hier

$$\frac{(c_+)_p - (c_+)_{p-1}}{(c_o)_o} \cdot 10.000 < 1 ,$$

die dann den Abbruch der Entwicklung erzwingt (siehe Flußdiagramm II, obere Schleife). Anschließend erfolgt die Berechnung von $c_2$ und $c_H$.

Man hat also für vorgegebenes $K_o$ und $K_i$ die Werte für $c_+$, $c_-$, $c_2$, $c_5$, I, $f_I$ und $f_{II}$, mit denen dann M für obige $K_o$ und $K_i$ berechnet wird. Dazu müssen aber zuerst die in M vorkommenden Größen

$$\gamma_{4,+} = \left(1+\frac{\delta c_4}{\delta c_+}\right)^{-1}, \quad \gamma_{5,-} = \left(1+\frac{\delta c_5}{\delta c_-}\right)^{-1};$$

$$\beta_2 = \left(1+\frac{\delta \ln f_I}{\delta \ln c_2}\right), \quad \beta_+ = \left(1+\frac{\delta \ln f_{II}}{\delta \ln c_+}\right), \quad \beta_- = \left(1+\frac{\delta \ln f_{II}}{\delta \ln c_-}\right)$$

bestimmt werden.

Da $VO(OH_2)SO_4$ ungeladen ist, wird $\beta_2 = 1$.

$\gamma_{4,+}$ ist ebenfalls näherungsweise 1, da $\delta c_4 \ll \delta c_+$.

Aus den Gln (III,18), (III,19), (III,20a) und (III,22a) erhält man durch elementares Rechnen $\delta c_5/\delta c_-$. Daraus folgt:

$$\gamma_{5,-} = \left(1+\frac{c_5}{c_-}\frac{\beta_-}{1+\frac{c_5}{c_4}}\right).$$

Zur Lösung von $\beta_-$ wird wie folgt entwickelt:

$$\frac{d \ln f_{II}}{d \ln c_-} = \frac{d \ln f_{II}}{d \log f_{II}} \cdot \frac{d \log f_{II}}{d\sqrt{I}} \cdot \frac{d\sqrt{I}}{dI} \cdot \frac{dI}{dc_-} \cdot \frac{dc_-}{d \ln c_-}. \quad \text{(III,37)}$$

Man bildet die in diesem Ausdruck auftretenden Differentiale aus den Gln (III,31) und (III,36) und berücksichtigt, daß aus den Gln. (III,17b) und (III,18a) $\delta c_+/\delta c_- = \gamma_{5,-}$ folgt. Es gilt dann:

$$\frac{d \ln f_{II}}{d \ln c_-} = -1{,}15\left(\frac{1}{\sqrt{I}\,(1+\sqrt{I})^2} - 0{,}6\right)(5\gamma_{5,-}+3)\,c_-, \quad \text{(III,37a)}$$

und da

$$\frac{d \ln f_{II}}{d \ln c_+} = \frac{d \ln f_{II}}{d \ln c_-} \cdot \frac{d \ln c_-}{d \ln c_+} = \frac{d \ln f_{II}}{d \ln c_-} \cdot \frac{c_+}{c_-} \cdot \frac{1}{\gamma_{5,-}}, \quad \text{(III,38)}$$

hat man auch eine Lösung für

$$\beta_+ = \left(1 + \frac{d \ln f_{II}}{d \ln c_+}\right).$$

Ähnlich wie bei der Berechnung von $c_+$ gibt es auch hier zwei Größen, $\gamma_{5,-}$ und $\beta_-$ bzw. $\beta_+$, die wechselweise voneinander abhängen. Es wurde dabei das gleiche Iterationsverfahren wie vorher benutzt. In der Startposition war $\beta_-$ mit eins vorgegeben. Mit einer entsprechenden Minimierungsbedingung konnte der Abbruch der Iteration erzwungen werden (siehe Flußdiagramm II, untere Schleife). Durch die anschließende Berechnung von $\beta_+$ und $(c_+c_-)/c_2$ war $\mu$ im Sekundärkreis für einen Satz $K_o$ und $K_i$ bestimmt und wurde über die Primärschleife ausgedruckt.

Die Anwendung der $\mu_i$ und die daraus resultierende Ermittlung von $K_o$ und $K_i$ des $VOSO_4$-Systems soll nun explizit an einem Beispiel vorgeführt werden. Für 25° C wurden für variable Sätze von $K_o$ und $K_i$ die $\mu_i$ der Einwaage-Konzentrationen $c_o$ = 0,2 M und $c_o$ = 0,005 M berechnet mit dem pH = 2,34 der ersten Lösung und dem pH = 2,43 der zweiten. Diese beiden Werte wurden deswegen benutzt, weil in einer Auftragung $1/\tau \longrightarrow 1/a_H f_I$ die gemessenen $1/\tau$-Werte optimal zu vergleichen sind; denn mit $(a_H f_I)^{-1}$ = 298 für pH = 2,34 und 301 für pH = 2,43 erhält man innerhalb der Fehlergrenzen identische Abszissenpunkte. Mit $1/\tau$ = 1410 $s^{-1}$ für $c_o$ = 0,2 M und $1/\tau$ = 1140 $s^{-1}$ für $c_o$ = 0,005 M ergibt die Differenz 19 % des 0,2 M-Wertes. Der entsprechende Vergleich anderer $1/\tau$-Werte lieferte den Durchschnittswert von $18 \pm 3$ % für die Differenz des Meßeffektes zwischen den $1/\tau$-Messungen der konzentriertesten und der verdünntesten $VOSO_4$-Lösung.

In Tabelle III sind für die erwähnten Messungen die $\mu_i = f(K_o, K_i)$ aufgeführt.

Tabelle III

$\mu_i = f(K_o, K_i)$ für $c_o = 0{,}2\,M$; pH = 2,34 und $c_o = 0{,}005\,M$; pH = 2,43

| $K_i$ \ $K_o$ | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 $[M^{-1}]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,4 | 1,24 | 1,27 | 1,29 | 1,30 | 1,31 |
| 0,6 | 1,35 | 1,40 | 1,43 | 1,45 | 1,46 |
| 0,8 | 1,46 | 1,52 | 1,56 | 1,59 | 1,61 |
| 1,0 | 1,56 | 1,64 | 1,69 | 1,73 | 1,76 |
| 1,2 | 1,65 | 1,76 | 1,82 | 1,87 | 1,90 |

$c_o = 0{,}2\,M$ pH = 2,34 $\mu_{0,2} = f(K_o, K_i)$

| $K_i$ \ $K_o$ | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 $[M^{-1}]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,4 | 1,07 | 1,11 | 1,14 | 1,17 | 1,18 |
| 0,6 | 1,10 | 1,17 | 1,21 | 1,24 | 1,27 |
| 0,8 | 1,14 | 1,23 | 1,28 | 1,32 | 1,36 |
| 1,0 | 1,17 | 1,27 | 1,34 | 1,40 | 1,44 |
| 1,2 | 1,20 | 1,32 | 1,41 | 1,47 | 1,52 |

$c_o = 0{,}005\,M$ pH = 2,43 $\mu_{0,005} = f(K_o, K_i)$

Ein Vergleich der $\Delta\mu_i = (\mu_{0,2} - \mu_{0,005})$ mit $\mu_{0,2}$ liefert in diesem Beispiel für $K_o = 200\ [M^{-1}]$ und $K_i = 0{,}8$ mit 19,1% die beste Übereinstimmung mit der gemessenen Änderung in $1/\tau$. Unter Berücksichtigung der anderen pH-Werte dieser beiden Lösungen konnten die gesuchten Gleichgewichtskonstanten, $K_o$ für den outer-sphere - Komplex und $K_i$ für den inner-sphere - Komplex, bestimmt werden. Damit ließ sich dann auch die Assoziationskon-

stante $K_a = K_o (1+K_i)$ für das $VOSO_4$-System berechnen. Im Mittel erhielten wir für 25° C:

$$K_i = 0{,}8 \pm 0{,}2 \quad ,$$
$$K_o = 200 \pm 100 \; [M^{-1}] \; ,$$
$$K_a = 360 \pm 140 \; [M^{-1}] \; .$$

b) Bestimmung der kinetischen Größen $k^o_{32}$, $k^o_{23}$, $k'_H$; $E^o_{A_{32}}$, $E^o_{A_{23}}$, $E^H_A$

Außer dem schon angeführten Einfluß von $c_o$ auf $w_i$ hatten wir auch bei konstanter Einwaage-Konzentration eine schwache Abhängigkeit dieser Faktoren von der H-Ionen-Konzentration festgestellt. Diese Situation wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32} + \frac{k'_H}{a_H f_I}\right) w^o \, (1 + g_H) \qquad \text{(III,10f)}$$

oder

$$\frac{\frac{1}{\tau}}{(1 + g_H)} = \left(\frac{1}{\tau}\right)' = \left(k_{32} + \frac{k'_H}{a_H f_I}\right) w^o \; . \qquad \text{(III,10g)}$$

Dabei ist $g_H$ ein Maß für die Wirkung dieser pH-Änderung auf $w_i$. Der Term $(1 + g_H)$ wurde durch Standardisierung der $w_i$ oder pH-Werte einer Konzentration auf das jeweilige $w^o$ mit dem niedrigsten pH-Wert für die Temperaturen 10, 15, 25 und 35° C berechnet. Insgesamt betrachtet sind diese Korrekturen klein, so stieg der größte Wert $(1 + g_H)$, der beobachtet wurde, bei einer 0,2 M-Lösung von 1 bei pH = 1,57 auf 1,03 für den höchsten pH-Wert mit 2,64. - Eine Abhängigkeit der $w_i$ von $[HSO_4^-]$ und $[VOOH^+]$ konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festgestellt

## Tabelle IV

Vergleich $1/\tau_{(gemessen)}$ mit $(1/\tau)'$ für 25° C
in Abhängigkeit von $c_o$, pH

| $c_o$ | pH | $\frac{1}{a_H f_I}$ [$M^{-1}$] | $\frac{1}{\tau_{gem}}$ [$s^{-1}$] | $\left(\frac{1}{\tau}\right)'$ [$s^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|
| 0,005 M | 2,43 | 300 ± 40 | 1180 | 1180 |
| | 2,81 | 730 ± 90 | 1260 | 1240 |
| | 2,91 | 910 ± 110 | 1290 | 1270 |
| | 2,99 | 1100 ± 130 | 1300 | 1270 |
| | 3,05 | 1260 ± 150 | 1360 | 1330 |
| 0,01 M | 2,31 | 240 ± 30 | 1170 | 1170 |
| | 2,44 | 320 ± 40 | 1240 | 1230 |
| | 2,45 | 330 ± 40 | 1220 | 1200 |
| | 2,55 | 410 ± 50 | 1250 | 1240 |
| | 2,67 | 550 ± 60 | 1290 | 1270 |
| | 2,75 | 650 ± 80 | 1310 | 1290 |
| | 2,85 | 820 ± 100 | 1310 | 1300 |
| | 2,93 | 990 ± 120 | 1330 | 1320 |
| | 2,95 | 1040 ± 120 | 1340 | 1320 |
| 0,02 M | 2,35 | 270 ± 30 | 1300 | 1310 |
| | 2,57 | 450 ± 50 | 1330 | 1320 |
| | 2,63 | 510 ± 60 | 1350 | 1340 |
| | 2,73 | 650 ± 80 | 1330 | 1320 |
| | 2,78 | 740 ± 90 | 1360 | 1350 |
| | 2,80 | 760 ± 90 | 1370 | 1360 |

Tabelle IV (Fortsetzung)

| $c_o$ | pH | $\frac{1}{a_H f_I}$ [$M^{-1}$] | $\frac{1}{\tau_{gem}}$ [$s^{-1}$] | $\left(\frac{1}{\tau}\right)'$ [$s^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|
| 0,05 M | 2,19 | 200 ± 25 | 1330 | 1330 |
| | 2,23 | 220 ± 25 | 1350 | 1330 |
| | 2,30 | 250 ± 30 | 1340 | 1330 |
| | 2,56 | 450 ± 50 | 1400 | 1390 |
| | 2,63 | 550 ± 60 | 1420 | 1410 |
| | 2,69 | 630 ± 70 | 1430 | 1420 |
| | 2,83 | 840 ± 90 | 1450 | 1440 |
| | 2,97 | 1180 ± 140 | 1570 | 1550 |
| | 3,00 | 1270 ± 150 | 1560 | 1550 |
| 0,1 M | 2,08 | 160 ± 20 | 1340 | 1340 |
| | 2,35 | 300 ± 35 | 1370 | 1360 |
| | 2,81 | 850 ± 90 | 1570 | 1550 |
| 0,2 M | 1,57 | 50 ± 5 | 1340 | 1340 |
| | 1,79 | 85 ± 10 | 1330 | 1310 |
| | 2,03 | 150 ± 20 | 1350 | 1330 |
| | 2,34 | 270 ± 30 | 1410 | 1380 |
| | 2,38 | 320 ± 30 | 1410 | 1380 |
| | 2,48 | 410 ± 40 | 1470 | 1450 |
| | 2,58 | 500 ± 60 | 1460 | 1430 |
| | 2,64 | 590 ± 80 | 1480 | 1450 |

werden. In Tabelle IV wird für 25° C ein Vergleich der gemessenen und der korrigierten $1/\tau$-Werte für die einzelnen $c_o$ gemacht.

Ehe wir nun die kinetischen Größen ($k^o_{32}$, $k^o_{23}$, $k'_H$, $E^o_{A_{32}}$, $E^o_{A_{23}}$, $E^H_A$) berechnen, sei zusammengestellt, was über das kinetische Verhalten des $VOSO_4$-Systems bisher bekannt ist. Aus der theoretischen Herleitung der reziproken Relaxationszeit wissen wir, daß sich jeder Meßpunkt, im Rahmen seiner Abhängigkeiten,

in etwa durch die Gl. (III,10e) oder auch (III,10g) beschreiben läßt:

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_{32} + \frac{k'_H}{a_H f_I}\right) \mathfrak{M} \qquad \text{(III,10e)}$$

bzw.

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)' = \left(k_{32} + \frac{k'_H}{a_H f_I}\right) \mathfrak{M}^o \,. \qquad \text{(III,10g)}$$

Bei einer Auftragung von $1/\tau$ gegen $1/a_H f_I$ liefern diese Gleichungen Geraden, aus deren Achsenabschnitt b mit

$$b \equiv \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\frac{1}{a_H f_I} \to 0} = k_{32}\, \mathfrak{M} \qquad \text{(III,39)}$$

die Geschwindigkeitskonstante $k^o_{32}$ der Rückreaktion des innersphere-Komplexes berechnet werden kann. Ebenso läßt sich aus der Steigung S dieser Geraden mit

$$S \equiv \left(\frac{\partial \frac{1}{\tau}}{\partial \frac{1}{a_H f_I}}\right) = k'_H\, \mathfrak{M} \qquad \text{(III,40)}$$

die Geschwindigkeitskonstante $k'_H$ der basenkatalysierten Rückreaktion gewinnen. Aus der Temperaturabhängigkeit von b bzw. S kann man dann die Aktivierungsenergien dieser beiden Reaktionen ermitteln. Mit diesen Ergebnissen sowie den Konstanten $K_o$ und $K_i$ soll dann am Ende eine Berechnung der $\tau$-Zeiten und die besagte Anpassung an die Meßwerte versucht werden. Es ist klar, daß nur der abschließende Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und den aus der Theorie bestimmten etwas über die

Qualität der von uns bestimmten kinetischen und thermodynamischen Größen aussagt. - Um nun alle Meßergebnisse optimal in den Griff zu bekommen, wird folgende Bedingung in unser Kalkül gesteckt: Das Verhältnis von Achsenabschnitt b zur Steigung S ist konstant für alle Einwaage-Konzentrationen $c_o$:

$$\frac{b}{S} = \text{const} . \qquad \text{(III,41)}$$

Daß diese Behauptung statthaft ist, soll zunächst gezeigt werden. Betrachten wir z.B. die Gl. (III,10g)

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)' = \frac{k'_H}{a_H f_I} \mathfrak{M}^o + k_{32} \mathfrak{M}^o ,$$

dann ist $\mathfrak{M}^o$ konzentrationsabhängig und daher b und S auch. Bildet man jedoch das Verhältnis von S und b

$$\frac{b}{S} = \frac{k_{32} \mathfrak{M}^o}{k'_H \mathfrak{M}^o} ,$$

so zeigt sich, daß die Annahme b/S = const für dieses Beispiel gerechtfertigt ist.

Entsprechend einer Auftragung $(1/\tau)' \rightarrow 1/a_H f_I$ (siehe Tabelle IV) wurden zuerst nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die besten Geraden durch die korrigierten Meßwerte $(1/\tau)'$ bestimmt und die jeweiligen Achsenabschnitte b und Steigungen S berechnet. Dies geschah für alle sechs gemessenen Konzentrationen und die vier Temperaturen 10, 15, 25 und 35° C.

Als zweites wurde mit den erhaltenen vier Achsenabschnitten b $[b = (1/\tau)'_{1/a_H f_I \rightarrow 0} = k^o_{32} \mathfrak{M}^o]$ pro $c_o$, gemäß einer ARRHENIUS-Auftragung, die Gerade $\ln b \rightarrow 1/T$ berechnet, deren

Steigung $a = E_A^o/R$ die Aktivierungsenergie des nicht-katalysierten Zerfalls des inner-sphere - Komplexes liefert. - Die Beweisführung für die Zulässigkeit dieses Verfahrens vollzieht sich folgendermaßen: Es gilt Gl. (III,10g). Entsprechend einer ARRHENIUS-Auftragung läßt sich die Steigung einer solchen Geraden schreiben als:

$$\left(\frac{d \ln (1/\tau)'}{d\, 1/T}\right)_{\frac{1}{a_H f_I} \to 0} = \left(\frac{d \ln b}{d\, 1/T}\right) = \frac{d \ln k_{32}^o \alpha^o}{d\, 1/T}$$

$$= \frac{d \ln k_{32}^o}{d\, 1/T} + \frac{d \ln \alpha^o}{d\, 1/T} \qquad \text{(III,42)}$$

Es sei $T = 25^o\,C$ bzw. $300^o\,K$. Weiterhin gilt: $\Delta G_i = \Delta H_i - \Delta T S_i$. Mit $K_i = 0{,}8 \pm 0{,}2$ sei zur Vereinfachung die Annahme erlaubt $K_i = 1$. Daraus folgt, daß $\Delta G_i = RT \ln K_i = 0$, d.h. $\Delta H_i = T\Delta S_i$. Bei der Bildung des inner-sphere - Komplexes wird ein Wassermolekül aus der Solvathülle des Kations entfernt. Dieser Prozeß bestimmt die Entropieänderung bei dieser Reaktion, sie ist $\Delta S \simeq 6\,[\text{eu}] = 6\,[\text{cal}/^o\text{K}]$ [23]. Daraus folgt für $25^o\,C$ dann die Enthalpieänderung: $\Delta H_i \simeq 2\,[\text{kcal Mol}^{-1}]$.

Mit $pH \to 0$, d.h. $1/a_H f_I \to 0$, vereinfacht sich (III,10g) zu:

$$b = \left(\frac{1}{\tau}\right)'_{pH \to 0}$$

$$= k_{32}^o \alpha^o = k_{32}^o \left[1 + K_i \frac{K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}{1 + K_o f_{II}^2 (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}\right].$$

Dazu wird folgende Abschätzung unternommen. Es gilt:

$$k_{32}^o < k_{32}^o \alpha^o = b < k_{32}^o (1+K_i) .$$

Damit liegt $\partial \ln b/d\,1/T$ zwischen $d \ln k^{o}_{32}/d\,1/T = -E^{32}_{A}/R$ und

$$\frac{d \ln k^{o}_{32}}{d\,1/T} + \frac{d \ln (1+K_i)}{d\,1/T} = -\frac{E^{32}_{A}}{R} - \frac{K_i}{1+K_i}\frac{\Delta H_i}{R} .$$

Mit $K_i \simeq 1$ und $\Delta H_i \simeq 2$ [kcal/Mol] ist $K_i/(1+K_i)\,\Delta H_i/R \simeq 500^{o}$ K und kann somit gegen $E^{32}_{A}/R$ vernachlässigt werden (s.u.). Dann gilt:

$$-\left(\frac{\partial \ln b}{\partial\,1/T}\right) \simeq \frac{E^{32}_{A}}{R} .$$

Diese Auftragung ist in Abb. 10 für drei Konzentrationen dargestellt. Außerdem erhält man durch Interpolation die korrigierten Werte $\bar{b}$ für $25^{o}$ C, die bei der weiteren Anpassung benutzt werden.

In einem weiteren Verfahren haben wir, ähnlich dem eben beschriebenen, eine Auftragung $\ln S \rightarrow 1/T$ zu berechnen. Die Steigungen $S = \partial(1/\tau)'/\partial(1/a_H f_I) = k'_H \mathcal{M}$ waren ebenfalls für 10, 15, 25 und $35^{o}$ C bestimmt worden. Auch hier handelt es sich um eine modifizierte ARRHENIUS-Darstellung. Es gilt:

$$-\frac{\partial \ln S}{\partial\,1/T} = -\frac{\partial \ln k'_H}{\partial\,1/T} - \frac{\partial \ln \mathcal{M}^{o}}{\partial\,1/T} .$$

Mit einer entsprechenden Herleitung wie bei $\ln b \rightarrow 1/T$ läßt sich zeigen, daß die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \ln S}{\partial\,1/T}\right) \simeq -\frac{E^{H}_{A}}{R} .$$

erlaubt ist. Für die gleichen drei Konzentrationen wie oben sind in Abb. 11 die Geraden, die dieser Gleichung entsprechen,

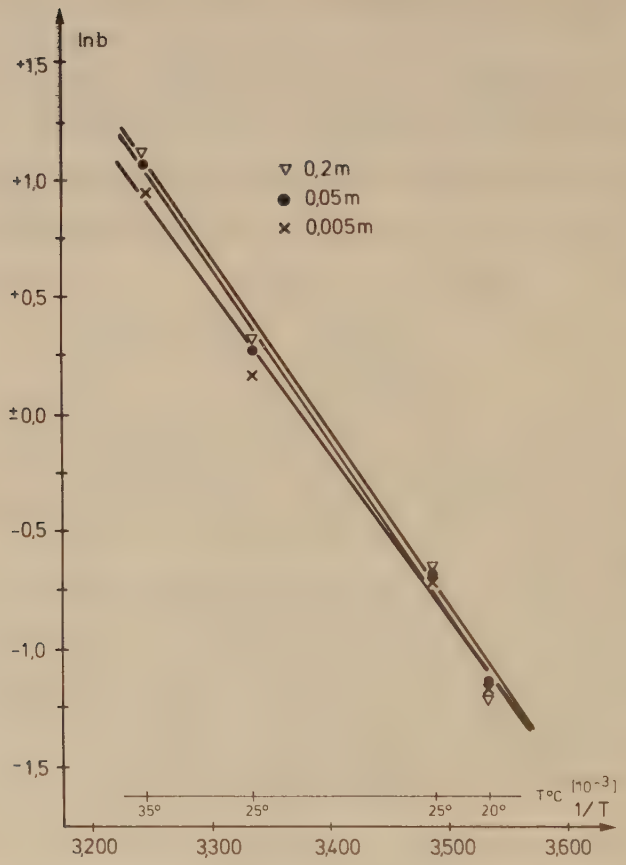



Abb. 10: Abhängigkeit von ln b von der Temperatur und der Konzentration

dargestellt, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie $E^{H}_{A_{32}}$ des basenkatalysierten Zerfalls des inner-sphere - Komplexes auswerten läßt. Wie im vorherigen Beispiel dient diese Darstellung der Korrektur der S-Werte für bestimmte Temperaturen ($\overline{S}$).

Das Ergebnis der Rechnung für 25° C ist in der folgenden

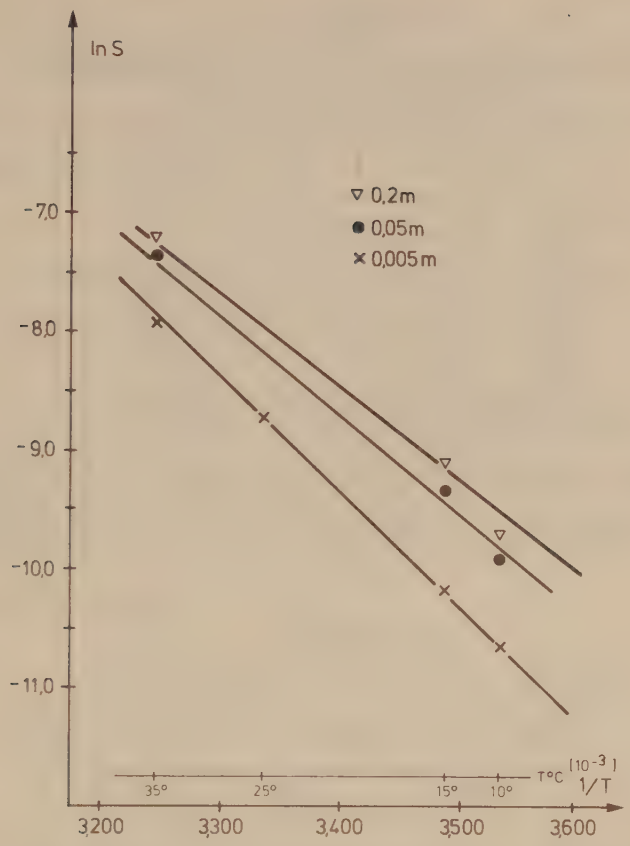



Abb. 11: Abhängigkeit von ln S von der Temperatur und der Konzentration

Tabelle zusammengetragen. Im Mittel beträgt das Verhältnis $\overline{b}/\overline{S}$ = 5900 ± 7 %. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit der Forderung b/S = const für alle $c_o$ bei einer Temperatur.

Mit den in Tabelle V aufgeführten $\overline{b}$ und $\overline{S}$ wurden nun die $k^o_{32}$ und $k'_H$ berechnet und mit $K_i = k^o_{23}/k^o_{32}$ die Geschwindigkeitskonstante $k^o_{23}$ der inner-sphere - Komplexbildung bestimmt,

Tabelle V

Die interpolierten Werte $\bar{S}$ und $\bar{b}$ in Abhängigkeit von $c_o$ und $\mu^o$ bei T = 25° C

| $c_o$ [M] | $\mu^o$ | $\bar{b}$ | $\bar{S} \cdot 10^{-4}$ | $\bar{b}/\bar{S}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 1,50 | 1,36 | 2,48 | 5460 |
| 0,1 | 1,45 | 1,32 | 2,21 | 5970 |
| 0,05 | 1,40 | 1,30 | 2,46 | 5280 |
| 0,02 | 1,33 | 1,21 | 2,01 | 6020 |
| 0,01 | 1,28 | 1,17 | 1,83 | 6390 |
| 0,005 | 1,25 | 1,13 | 1,80 | 6280 |

die wegen des großen Fehlers in $K_i$ ebenfalls mit einem großen Fehler behaftet ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

$k^o_{32}$, $k^o_{23}$, $k'_H$ des $VOSO_4$-Systems bei 25° C

| $c_o$ [M] | $k^o_{32}$ [$sec^{-1}$] | $k^o_{23}$ [$sec^{-1}$] | $k'_H$ [M $s^{-1}$] |
|---|---|---|---|
| 0,2 | 903 | 722 | 0,165 |
| 0,1 | 910 | 728 | 0,152 |
| 0,05 | 927 | 742 | 0,176 |
| 0,02 | 909 | 727 | 0,151 |
| 0,01 | 914 | 731 | 0,143 |
| 0,005 | 904 | 723 | 0,144 |

Das ergibt im Mittelwert:

$$k^o_{32} = 910 \ [sec^{-1}] \ ,$$

$$k^o_{23} = 730 \ [sec^{-1}] \ ,$$

$$k'_H = 0,15 \ [M \, sec^{-1}] \ .$$

Aus $\ln \bar{b} \rightarrow 1/T$ wurde $E^{o}_{A_{32}}$ und daraus $E^{o}_{A_{23}} = E^{o}_{A_{32}} + \Delta H_i$ berechnet. Die Aktivierungsenergie $E^{H}_{A_{76}} = E^{76}_{A} + \Delta H_{37}$ des basenkatalysierten Zerfalls des inner-sphere-Komplexes erhielten wir aus der Berechnung $\ln \bar{S} \rightarrow 1/T$. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle VII zu sehen.

Tabelle VII

Berechnung von $E^{o}_{A_{32}}$, $E^{o}_{A_{23}}$ und $E^{H}_{A_{76}}$ aus $\bar{b}$ und $\bar{S}$

| $c_o$ [M] | $E^{o}_{A_{32}}$ [kcal Mol$^{-1}$] | $E^{o}_{A_{23}}$ [kcal Mol$^{-1}$] | $E^{H}_{A_{76}}$ [kcal Mol$^{-1}$] |
|---|---|---|---|
| 0,2 | 15,8 | 17,9 | 17,5 |
| 0,05 | 15,5 | 17,5 | 17,6 |
| 0,005 | 14,5 | 17,5 | 19,6 |

Das heißt im Mittel:

$$E^{o}_{A_{32}} = 15{,}3 \text{ [kcal Mol}^{-1}\text{]} ,$$

$$E^{o}_{A_{23}} = 17{,}3 \text{ [kcal Mol}^{-1}\text{]} ,$$

$$E^{H}_{A_{76}} = 18{,}2 \text{ [kcal Mol}^{-1}\text{]} .$$

c) Berechnung der $1/\tau$-Werte und Bestimmung einer besten Anpassung an die gemessenen $1/\tau$-Werte

Zur Berechnung der Relaxationszeiten aus der Formel (III, 10e)

$$\frac{1}{\tau} = \left(k^{o}_{32} + \frac{k'_H}{a_H f_I}\right)\left(1 + K_i \frac{K_o f^2_{II} (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}{1 + K_o f^2_{II} (c_- \beta_+ \gamma_{4,+} + c_+ \beta_- \gamma_{5,-})}\right)$$

bzw.

$$\frac{1}{\tau} = \hat{k}_{32} \qquad \text{(III,10h)}$$

wurde das in Abschnitt III,6a vorgestellte Programm etwas umgewandelt. Im Flußdiagramm I (S. 40) stehen nun in der Dateneingabe $c_o$, $K_o$, $K_i$, $K_H$, $a_H$, $k_{32}^o$ und $k_H'$, also jene Größen, die in den vorangehenden Kapiteln bestimmt wurden; n wird gleich eins gesetzt. Die Berechnung von $\mu$ im Flußdiagramm II erfolgt wie bisher. Daran schließt sich als neuer Schritt die Berechnung von $\hat{k}_{32} = k_{32}^o + k_H'/a_H f_I$ an, wobei das entsprechende $f_I$ der oberen Schleife vom Flußdiagramm II entnommen wird. An Stelle des bisherigen $(K_o)_i$, $(K_i)_i$ und $\mu_i$ erscheinen jetzt außer dem rückgerechnteen $1/\tau$-Wert noch $c_+$, $c_-$, $c_2$, $c_3$, $c_4$, $c_5$, $f_I$, $f_{II}$, $\beta_-$ und $\beta_+$. Letztere dienten der Überprüfung der Aussagen, die bezüglich der Einzelkonzentrationen bzw. der Aktivitätskoeffizienten gemacht worden sind.

Ein Vergleich der rückgerechneten $1/\tau$ mit den gemessenen wird in Tabelle VIII gemacht. Die in Abbn 7 und 8 eingetragenen Geraden geben die berechneten Werte von $1/\tau$ wieder.

Tabelle VIII

Vergleich der gemessenen $1/\tau$ mit den rückgerechneten $1/\tau$ in Abhängigkeit von $c_o$ und pH für 25°C in $10^{-3}$ $sec^{-1}$

| $c_o$ | pH | $1/\tau_{gem}$ | $1/\tau_{ber}$ | Fehler |
|---|---|---|---|---|
| 0,005 M | 2,43 | 1,18 | 1,16 | + 1,5 % |
| | 2,81 | 1,26 | 1,25 | + 1 % |
| | 2,91 | 1,29 | 1,29 | -- |
| | 2,99 | 1,30 | 1,33 | - 2,5 % |
| | 3,05 | 1,36 | 1,36 | -- |
| | | | | |

Tabelle VIII (Fortsetzung)

| $c_o$ | pH | $1/\tau_{gem}$ | $1/\tau_{ber}$ | Fehler |
|---|---|---|---|---|
| 0,01 M | 2,31 | 1,17 | 1,19 | - 2 % |
| | 2,44 | 1,24 | 1,22 | + 2 % |
| | 2,45 | 1,22 | 1,22 | -- |
| | 2,55 | 1,25 | 1,24 | + 1 % |
| | 2,67 | 1,29 | 1,27 | + 1,5 % |
| | 2,75 | 1,31 | 1,28 | + 2 % |
| | 2,85 | 1,31 | 1,33 | - 1 % |
| | 2,93 | 1,33 | 1,36 | - 2 % |
| | 2,95 | 1,34 | 1,38 | - 3 % |
| 0,02 M | 2,35 | 1,31 | 1,25 | + 5 % |
| | 2,57 | 1,33 | 1,29 | + 3 % |
| | 2,63 | 1,35 | 1,31 | + 3 % |
| | 2,73 | 1,33 | 1,33 | -- |
| | 2,78 | 1,36 | 1,36 | -- |
| | 2,80 | 1,37 | 1,36 | + 1 % |
| 0,05 M | 2,19 | 1,33 | 1,29 | + 3 % |
| | 2,23 | 1,35 | 1,30 | + 3,5 % |
| | 2,30 | 1,34 | 1,31 | + 2,5 % |
| | 2,56 | 1,40 | 1,36 | + 3 % |
| | 2,63 | 1,42 | 1,38 | + 3 % |
| | 2,69 | 1,43 | 1,40 | + 2 % |
| | 2,83 | 1,45 | 1,44 | + 1 % |
| | 2,97 | 1,57 | 1,51 | + 4 % |
| | 3,00 | 1,56 | 1,53 | + 2 % |
| 0,1 M | 2,08 | 1,34 | 1,34 | -- |
| | 2,35 | 1,37 | 1,38 | - 2 % |
| | 2,81 | 1,57 | 1,52 | + 3 % |
| | | | | |

Tabelle VIII (Fortsetzung)

| $c_o$ | pH | $1/\tau_{gem}$ | $1/\tau_{ber}$ | Fehler |
|---|---|---|---|---|
| 0,2 M | 1,57 | 1,34 | 1,37 | - 2,5 % |
| | 1,79 | 1,33 | 1,39 | - 5 % |
| | 2,03 | 1,35 | 1,42 | - 5 % |
| | 2,34 | 1,41 | 1,46 | - 3 % |
| | 2,38 | 1,41 | 1,46 | - 4 % |
| | 2,48 | 1,47 | 1,48 | - 1 % |
| | 2,58 | 1,46 | 1,50 | - 3 % |
| | 2,64 | 1,48 | 1,53 | - 4 % |

## 7. Thermodynamische und Aktivierungs-Funktionen

Die Reaktionsenthalpie $\Delta H_i$ und die Reaktionsentropie $\Delta S_i$ waren einer direkten Berechnung nicht zugängig. Deshalb wurden beide Funktionen entsprechend unserer Modellvorstellung in Abschnitt III,6b abgeschätzt. Danach würde gemäß unseres Reaktionsschemas (III,8) ein Wassermolekül bei Bildung des innersphere - Komplexes den Komplex verlassen. Das würde ein $\Delta S_i$ = 6 [eu] bedeuten [23] und ein $\Delta H_i \simeq 2$ [kcal/Mol) liefern.

Entsprechend der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit (EYRING, POLANYI [24]) wurden auch für den Übergangszustand thermodynamische Größen berechnet. Danach gilt für die Geschwindigkeitskonstante $k_r$:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}, \qquad \text{(III,43)}$$

mit der BOLTZMANNschen Konstante $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ [erg grad$^{-1}$] und der PLANCKschen Konstante $h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ [erg sec]. Es gilt:

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

und

$$\Delta H^{\ddagger} = E_A^{32} - RT \ .$$

In (III,43) eingesetzt, ergibt sich für die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$:

$$\Delta S^{\ddagger} = \frac{\Delta H^{\ddagger}}{T} + R \ln\left(\frac{k_r h}{k T}\right) . \qquad \text{(III,44)}$$

Für die Werte $E^{o}_{A_{32}} = 15{,}3\,[\text{kcal Mol}^{-1}]$, $T = 298{,}15\,[^{o}\text{K}]$ und $k^{o}_{32} = 910\,[\text{sec}^{-1}]$ erhielten wir:

$$\Delta S^{\ddagger}_{32} = 3{,}6\,[\text{cal grad}^{-1}\,\text{Mol}^{-1}]$$

und für die Rückreaktion $\Delta S^{\ddagger}_{23} = \Delta S^{\ddagger}_{32} - \Delta S_{32}$ ergab sich

$$\Delta S^{\ddagger}_{23} = -2{,}4\,[\text{cal grad}^{-1}\,\text{Mol}^{-1}] \ .$$

8. Auswertung der Relaxationsamplitude und Bestimmung des Reaktionsvolumens $\Delta V$

Wie in Abschnitt II,4 erläutert wurde, liefert der mit dem AD-Wandler gekoppelte Rechner außer den Relaxationszeiten $\tau$ auch die Amplitude A des Relaxationseffektes. Zudem wissen wir aus Abschnitt II,1, daß sich bei der Druckerhöhung auf eine wäßrige $VOSO_4$-Lösung das Gleichgewicht in Richtung der freien Ionen verschiebt. Mehr freie Ionen bedeuten aber auch eine höhere Leitfähigkeit.

In Abb. 12 ist eine Änderung der Konzentration und der Leitfähigkeit mit der Zeit bei einem Experiment dargestellt. Die Konzentration der Ionen ändert sich in einem schnellen Schritt wegen der Einstellung der Gleichgewichte freier Ionen

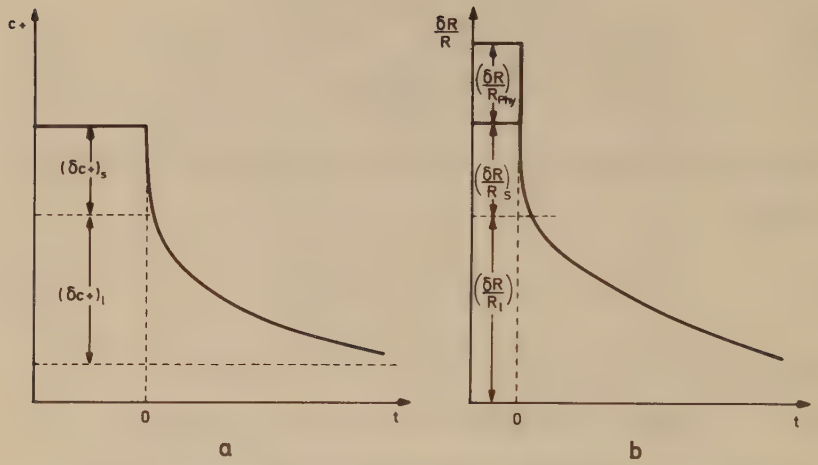



Abb. 12: Änderung der Konzentration $\delta c_+$(a) und des relativen Widerstandes $\delta R/R$ (b) bei einem Drucksprungexperiment. $(\delta c_+)_s$ und $(\delta R/R)_s$ sowie die Änderungen während der schnellen Einstellung des Gleichgewichts ①⇄②, ④⇄⑥; $(\delta c_+)_l$ und $(\delta R/R)_l$ sind die entsprechenden Werte für die langsamere Reaktion ②⇄③, ⑥⇄⑦. $(\delta R/R)_{phys}$ zeigt die Änderung des Widerstandes aufgrund physikalischer Effekte.

⇄ outer-sphere - Komplex (III,8: ①⇄② und ④⇄⑥); in der langsameren, von uns beobachteten Reaktion stellten sich die Gleichgewichte outer-sphere - Komplex ⇌ inner-sphere - Komplex (②⇌③ und ⑥⇌⑦) ein. Die Änderung der Konzentration verursacht eine Änderung des Widerstandes. Zusätzlich verändert sich während des Druckabfalls die Leitfähigkeit aufgrund physikalischer Effekte, z.B. der Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von Druck und Temperatur. Da die Einstellung der Gleichgewichte ①⇄② und ④⇄⑥ dem Druck nahezu verzögerungsfrei folgt, kann der physikalische Effekt nicht vom schnellen che-

mischen Effekt getrennt werden. Daher wird im folgenden nur die Widerstandsänderung bei der langsam ablaufenden Reaktion, auf die Zeit t = 0 extrapoliert, ausgenutzt. Dieser Wert entspricht der experimentell bestimmten Amplitude A in Gl. (II,10).

Zur Auswertung der Amplitude wird die Gesamtgleichgewichtsverschiebung ($\delta\bar{c}_+/c_+$) bestimmt und dann der Anteil der schnellen Reaktion $(\delta c_+/c_+)_s$ abgezogen. Zuvor soll aber der allgemeine Zusammenhang von $\delta R/R$ und $\delta c/c$ hergeleitet werden. Es gilt:

$$\frac{1}{R} = \varkappa \frac{q}{l}, \qquad \text{(III,45)}$$

wobei $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit und q/l die Zellkonstante ist.

Aus (III,45) folgt $-\ln R = \ln \varkappa + \ln q/l$, und da sich die Zellkonstante nach dem Drucksprung nicht ändert, gilt:

$$-\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta \varkappa}{\varkappa}. \qquad \text{(III,46)}$$

Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ist in Gl. (II,6) definiert als

$$\varkappa = \frac{1}{1000} \sum_i c_i \lambda_{io} f_{\lambda i} z_i. \qquad \text{(II,6)}$$

Nach Variation von $\varkappa$ und Einsetzen in (III,46) erhält man:

$$-\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta \varkappa}{\varkappa} = \frac{\sum_i z_i \lambda_{io} f_{\lambda i} \left(1 + \frac{\delta \ln f_{\lambda i}}{\delta \ln c_i}\right) \delta c_i}{\sum_i z_i \lambda_{io} f_{\lambda i} c_i}. \qquad \text{(III,47)}$$

Da eine allgemeine Lösung dieses Problems für das Reaktionsschema (III,8) nicht möglich ist, dienen folgende Begründungen

der Herleitung des vereinfachten Reaktionsschemas:

$$VO^{2+} + SO_4^{2-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} VO(H_2O)SO_4 \underset{\hat{k}_{32}}{\overset{K_i}{\rightleftharpoons}} VOSO_4 \; . \qquad \text{(III,8a)}$$

1. Nach Abschnitt III,2 sind $c_6 = [VOOH(H_2O)SO_4^-]$ und $c_7 = [VOOHSO_4^-]$ Funktionen von $c_2$, $c_3$, $c_H$, $K_{26}$ und $K_{37}$. Nach (III,11b) und (III,12b) ist dann:

$$c_6 = K_{26} \frac{c_2}{c_H f_I^2} \qquad \text{(III,11b)}$$

und

$$c_7 = K_{37} \frac{c_3}{c_H f_I^2} \; . \qquad \text{(III,12b)}$$

Außerdem gilt:

$$k_{67} K_{26} c_2 = k_{76} K_{37} c_3$$

und

$$\frac{K_{26} k_{67}}{a_H f_I} = K_i \frac{k_{76} K_{37}}{a_H f_I} \; . \qquad \text{(III,16)}$$

Da im untersuchten pH-Bereich $c_6, c_7 \ll c_2, c_3, (c_+, c_-, c_5)$, können die Variationen $\delta c_6$ und $\delta c_7$ vernachlässigt werden ($\delta c_6$, $\delta c_7 \ll \delta c_3, \delta c_2$). Die Größe $k_{76}K_{37}/a_H f_I = k'_H/a_H f_I$ steckt in der Summengeschwindigkeitskonstante $\hat{k}_{32} = (k^o_{32} + k'_H/a_H f_I)$ [siehe (III,10h)] der Rückreaktion. Aus dieser Darstellung folgt, daß $c_6$ und $c_7$ in unserem vereinfachten Reaktionsschema im einzelnen nicht berücksichtigt werden müssen.

2. Entsprechend dem ursprünglichen Reaktionsschema (III,8)

gilt: $c_- + c_5 = c_+ + c_4$ ($c_5 = [HSO_4^-]$, $c_4 = [VOOH^+]$). In den in Abschnitt III,6c durchgeführten Berechnungen hat sich gezeigt, daß $c_4 \ll c_+$. Deshalb wird $c_4$ vernachlässigt. Im einzelnen erhielten wir:

Für 0,2 M ist $c_4 < 1\%$ von $c_+$ (maximal),
für 0,05 M ist $c_4 = 1\%$ von $c_+$ (maximal),
für 0,005 M ist $c_4 \leq 3\%$ von $c_+$ (maximal).

Bei dem Gesamtfehler, der in der Berechnung des Reaktionsvolumens steckt, fällt ein maximaler Fehler von 3% nicht ins Gewicht.

3. Da $c_- + c_5 \simeq c_+$, wurden die $c_-$- und $c_5$-Werte zu $c_-'$ zusammengefaßt und als in etwa gleich groß mit $c_+$ behandelt. Der Fehler in der Gleichsetzung $c_+ = c_-'$ beträgt für $c_o = 0{,}005$ M maximal 2%, sonst 1%. Daß $c_-$ und $c_5$ unterschiedliche Wertigkeiten besitzen, braucht in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden, da bei den letztlich benutzten Lösungen der Anteil an $c_5$ so verringert wird, daß er keine Rolle mehr spielt (s.u.).

Die Einschränkung auf (III,8a) muß auch deshalb gemacht werden, weil sonst noch die $\Delta V_{14}$ und $\Delta V_{15}$ aus (III,8) hätten berücksichtigt werden müssen, die unbekannt sind.

Als Nächstes soll nun die Gesamtgleichgewichtsverschiebung $\delta\bar{c}_+/c_+$ berechnet werden, die durch die Druckänderung $\delta p$ bedingt ist. Für eine Druckänderung $\delta p$ bei konstanter Temperatur gilt:

$$\delta \ln K_o = -\frac{\Delta V_o}{RT}\,\delta p \qquad \text{(III,48a)}$$

und

$$\delta \ln K_i = -\frac{\Delta V_i}{RT}\delta p \quad . \qquad \text{(III,49a)}$$

Wegen (III,22) und $K_i = c_3/c_2$ sowie unter der vereinfachenden Annahme, daß $c_+ = c'_-$, läßt sich weiterhin schreiben:

$$-\frac{\Delta V_o}{RT}\delta p = \delta \ln K_o = \frac{\delta \bar{c}_2}{\bar{c}_2} - \frac{2\,\delta \bar{c}_+}{\bar{c}_+}\beta_+ \qquad \text{(III,48b)}$$

und

$$-\frac{\Delta V_i}{RT}\delta p = \delta \ln K_i = \frac{\delta \bar{c}_3}{\bar{c}_3} - \frac{\delta \bar{c}_2}{\bar{c}_2} \quad , \qquad \text{(III,49b)}$$

wobei $\beta_+ = (1 + \delta \ln f_{II}/\delta \ln c_+)$. Man erhält somit:

$$\delta \bar{c}_3 = -\bar{c}_3 \frac{\Delta V_i}{RT}\delta p - \bar{c}_3 \frac{\Delta V_o}{RT}\delta p + 2\,\bar{c}_3 \frac{\delta \bar{c}_+}{\bar{c}_+} \quad . \qquad \text{(III,50)}$$

Nach Umformen von (III,49b) und Einsetzen von (III,50) in

$$\delta c_+ + \delta c_2 + \delta c_3 = 0$$

(entspricht der Massenbilanz des verkürzten Reaktionsschemas III,8a) gilt für die Gesamtgleichgewichtsverschiebung von $c_+$:

$$\left(\frac{\delta \bar{c}_+}{c_+}\right)_{Gl} = \frac{(c_2 + c_3)\,\Delta V_o + c_3\,\Delta V_i}{c_+ + 2\,c_2\beta_+ + 2\,c_3\beta_+}\frac{\delta p}{RT} \quad . \qquad \text{(III,51)}$$

In dem Zeitbereich, in dem sich das schnelle Gleichgewicht ① ⇄ ② (III,8a) einstellt, ist die Konzentrationsänderung des inner-sphere-Komplexes unmeßbar klein, d.h.

$$\delta c_3 = 0 \qquad \text{(III,52)}$$

und

$$(\delta c_+)_s = (-\delta c_2)_s \,. \qquad \text{(III,53)}$$

Daraus folgt mit

$$\delta \ln\left(\frac{c_2}{c_+^2 f_{II}^2}\right) = -\frac{\Delta V_o}{RT}\,\delta p \qquad \text{(III,54)}$$

für die <u>schnelle</u> Gleichgewichtsverschiebung von $c_+$:

$$\left(\frac{\delta c_+}{c_+}\right)_{\text{schnell}} = +\frac{c_2\,\Delta V_o}{c_+ + 2\,c_2 \beta_+}\,\frac{\delta p}{RT} \,. \qquad \text{(III,55)}$$

Die Differenz zwischen (III,51) und (III,55) beschreibt die Gleichgewichtsverschiebung von $c_+$ im <u>langsamen</u> Reaktionsteil:

$$\left(\frac{\delta c_+}{c_+}\right)_{\text{langsam}} = \left(\frac{c_2\Delta V_o + c_3(\Delta V_i + \Delta V_o)}{c_+ + 2\,c_2\beta_+ + 2\,c_3\beta_+} - \frac{c_2\Delta V_o}{c_+ + 2\,c_2\beta_+}\right)\frac{\delta p}{RT} \,. \qquad \text{(III,56)}$$

Um (III,56) in (III,47) einsetzen zu können, wird $c_5$ hier vernachlässigt (s.u.).

Der Zusammenhang von Widerstandsänderung und Gleichgewichtsverschiebung wird in Gl. (III,47) gezeigt. Mit den Annahmen, daß $[c_+] = [c_-]$ und $f_{\lambda +} = f_{\lambda -}$ ist, bekommt man für das $VOSO_4$-System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$\left(\frac{\delta \varkappa}{\varkappa}\right)_{T,p} = \left(1 + \frac{d \ln f_{\lambda +}}{d \ln c_+}\right)\frac{\delta c_+}{c_+} \,, \qquad \text{(III,47a)}$$

und mit (III,56) erhält man für die Beziehung zwischen Amplitude und Reaktionsvolumen $\Delta V$:

$$-\frac{\delta R}{R} = \left(\frac{\delta \varkappa}{\varkappa}\right)_{T,p} = \left(1 + \frac{d \ln f_{\lambda +}}{d \ln c_+}\right)\left[\frac{c_2 \Delta V_o + c_3(\Delta V_i + \Delta V_o)}{c_+ + 2 c_2 \beta_+ + 2 c_3 \beta_+} - \frac{c_2 \Delta V_o}{c_+ + 2 c_2 \beta_+}\right] \frac{\delta p}{RT} \cdot \qquad \text{(III,57)}$$

Für den in dieser Gleichung auftretenden Leitfähigkeitskoeffizienten $f_\lambda$ gilt nach ONSAGER:

$$f_\lambda = 1 - A\sqrt{c} \qquad \text{(III,58)}$$

mit

$$A = \frac{2{,}801 \cdot 10^6 \, |z_1 z_2|}{(\varepsilon T)^{3/2}(1+\sqrt{q})} + \frac{41{,}25\,(|z_1| + |z_2|)}{\Lambda_o (\varepsilon T)^{1/2} \eta} \cdot$$

Darin ist der zweite Summand der "elektrophoretische" Term mit

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1 + z_2|} \frac{\lambda_1^o + \lambda_2^o}{|z_2| \lambda_1^o + |z_1| \lambda_2^o} \cdot$$

($\lambda_i^o$ = ionische Äquivalenzleitfähigkeit bei ∞ Verdünnung) und der erste der "Relaxationsterm" mit $\Lambda_o$, der Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, die sich aus den Ionenleitfähigkeiten $l_{c_+}^o$ und $l_{c_-}^o$ berechnen läßt:

$$\Lambda_o = l_{c_+}^o + l_{c_-}^o \cdot$$

Da Gl. (III,58) nur für hochverdünnte Lösungen gilt, wurden zur Berechnung des Reaktionsvolumens nur die Ergebnisse der 0,005 M und 0,01 M $VOSO_4$-Lösungen herangezogen. Um den Einfluß von $[HSO_4^-]$ in $c_-'$ möglichst klein zu halten, wurden bei beiden Konzentrationen nur die Lösungen mit dem höchsten pH-Wert berücksichtigt, da hier $c_5$ vernachlässigbar klein war. Die zur Be-

rechnung von $\Delta V$ benötigten Größen und die mit Gl. (III,57) und Definition (III,1) erzielten Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt. Da die $\Delta V_o$ und $\Delta V_i$ aus Drucksprungmessungen nicht separiert zu erhalten sind, ist es notwendig, für $\Delta V_o$ und $\Delta V_i$ eine Abschätzung durch einen Vergleich mit ähnlichen 2:2 - Elektrolyten vorzunehmen. Das $VO^{2+}$-Ion stellt zwar einen tetragonal verzerrten Oktaeder dar. Trotzdem sollten bei ihm die Verhältnisse ähnlich liegen, wie bei dem von EIGEN und TAMM [25] mit Ultraschallabsorption untersuchten oktaedrischen $Mg^{2+}$-Ion. Hier wurde ein Verhältnis von $\Delta V_o$ zu $\Delta V_i$ von etwa 1:3 festgestellt. Übertragen auf unsere Messungen lieferte das für die einzelnen Reaktionsvolumina bei 25° C:

$$\Delta V_i = 2 \quad [cm^3 Mol^{-1}],$$

$$\Delta V_o = 6 \quad [cm^3 Mol^{-1}].$$

Tabelle IX

Berechnung des Reaktionsvolumens in $cm^3 Mol^{-1}$ bei 25° C
mit $\Lambda_o = 140\,[cm^2 \Omega^{-1}]$

| $c_o$ | pH | $-\frac{\delta R}{R} \cdot 10^{-3}$ | $c_+ \cdot 10^{-3}$ M | $c_2 \cdot 10^{-3}$ M | $c_3 \cdot 10^{-3}$ M | $\Delta V_i + \sigma\, \Delta V_o^*$ $[cm^3 Mol^{-1}]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,005 M | 2,91 | 2,90 | 3,42 | 0,85 | 0,68 | 5,1 |
| | 3,05 | 4,70 | 3,40 | 0,86 | 0,69 | 8,1 |
| | 3,29 | 4,00 | 3,33 | 0,87 | 0,70 | 6,8 |
| | 3,29 | 3,00 | 3,33 | 0,87 | 0,70 | 4,9 |
| 0,01 M | 2,95 | 5,00 | 6,08 | 2,14 | 1,71 | 7,6 |

* $\alpha = f(c_+, c_2, c_3, \beta_+)$

## 9. Fehlerbetrachtung und Diskussion

Im untersuchten Konzentrations- und pH-Bereich variieren die Relaxationszeiten (bei konstanten Temperaturen) nur um etwa $\pm$ 10 %; für 25° C z.B. liegen die Messungen zwischen $\tau$ = 0,71 [msec] ($c_o$ = 0,2 M; pH = 2,34) und $\tau$ = 0,88 [msec] ($c_o$ = 0,005 M, pH = 2,43). Der Fehler in den einzelnen Relaxationsmessungen war $\pm$ 2 %, der in den pH-Messungen etwa $\pm$ 0,05 Einheiten. Aus dieser schwachen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration und vom pH wurden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Das war nur deshalb mit einiger Genauigkeit möglich, weil erstens sehr viele Messungen gemacht wurden, um den mittleren Fehler zu reduzieren, und weil zweitens die Messungen nach Gl. (III,10e) interpoliert wurden, insbesondere, daß das Verhältnis

$$\frac{b}{S} = \frac{(d\,1/\tau)/(d\,1/a_H f_I)}{\lim\limits_{1/a_H f_I \to 0} 1/\tau}$$

für alle Konzentrationen als gleich angenommen werden konnte. - Das Reaktionsschema (III,8) basiert nicht auf den hier diskutierten Messungen, sondern es wurde aus analogen Untersuchungen an anderen Metallkomplexen übernommen.

Aufgrund der vorgenommenen Anpassung konnte $K_i$ = 0,8 $\pm$ 0,2 recht genau bestimmt werden, während $K_o$ = 200 [$M^{-1}$] mit 50 % Fehler behaftet ist. Im Gegensatz zu den Messungen am $BeSO_4$ ($K_o$ = 100 [$M^{-1}$] [4]) ist für das Vanadylsulfat ein größeres $K_o$ zu erwarten als das nach FUOSS ($K_o \simeq$ 125 [$M^{-1}$] [4]) berechnete. Das ist durch die stärkere Bindung des Komplexes bedingt, die durch die Dipolwechselwirkung des $VO^{2+}$-Ions verur-

sacht wird.

Aus $K_o$ und $K_i$ erhielten wir die Assoziationskonstante $K_a$ = $360 \pm 140$ [$Mol^{-1}$]. Der große Fehler ist auf die Unsicherheit in $K_o$ zurückzuführen. Im Vergleich dazu einige Ergebnisse aus der Literatur: STREHLOW und WENDT bestimmten $K_a = 300 \pm 50$ [$M^{-1}$] bei 25° C und Ionenstärke 0 aus der Messung der Löslichkeit von $PbSO_4$ in $VO(ClO_4)_2$-Lösungen [26]. Aus Leitfähigkeitsmessungen wurde $K_a \simeq 200$ [$Mol^{-1}$] [27] und aus potentiometrischer Titration von $VO(ClO_4)_2$ mit $Na_2SO_4$ $K_a = 240 \pm 50$ [$M^{-1}$] [28] angegeben. Von der Methode her liefern die Drucksprungmessungen von KÖHLER und WENDT [29] einen direkten Vergleich. Ihre Messungen ergaben $K_i = 1{,}0 \pm 0{,}3$; $K_o = 125$ [$M^{-1}$] und $K_a = 250 \pm 15$ [$M^{-1}$]. VELOVENKO et al. erhielten aus Messungen an einem ähnlichen System ($RuOSO_4$) ein $K_a = 175$ [$M^{-1}$] [30]. Alle diese Werte stimmen befriedigend überein.

Der Fehler (relativer Fehler) von $k_{32}^o$ wurde, wie die Geschwindigkeitskonstante selbst, nach Gl. (III,39) berechnet, wobei die maximalen Schwankungen von $\mu^o$ [siehe Gl. (III,10f)] und die größten Abweichungen $\delta b = \bar{b} - b$ berücksichtigt wurden. Für $k_{32}^o = 910 \pm 30$ [$sec^{-1}$] ergab das einen verhältnismäßig geringen Fehler. Da $k_{23}^o$ aus $K_i$ bestimmt wurde, war der Fehler entsprechend groß: $k_{23}^o = 730 \pm 180$ [$sec^{-1}$]. - Ein Maß für die schwache Basenkatalyse ist $k_H' = 0{,}15 \pm 0{,}03$ [$M\ sec^{-1}$]. Der Fehler wurde mit dem gleichen Verfahren wie bei $k_{32}^o$ aus der Gl. (III,40) errechnet. Die Größe $k_H' = k_{76}K_{37}$ kann nicht aufgespalten werden. Die für $k_{32}^o$ und $k_H'$ auftretenden Fehler werden hauptsächlich durch die Schwankungen der Größe $\mu^o$ verursacht, die aus den Gleichgewichtskonstanten berechnet wird. Das hat folgenden Grund: Die $\mu^o$

wurden für jede Einwaagekonzentration $c_o$ beim jeweils niedrigsten pH-Wert berechnet, bei dem die Relaxation noch gemessen werden konnte. Ein direkter, exakter Vergleich der $\mu^o$ aller $c_o$ ist deshalb nicht möglich, denn dazu bedürfte es einer konstanten Ionenstärke für alle $c_o$. Ein Einstellen der Lösungen durch Fremdionenzugabe hätte aber bei Messungen mit konduktometrischer Detektion die Relaxationsamplitude zu stark reduziert. Die Trends von $\mu^o$ finden sich im Fehler von $k^o_{32}$ und $k'_H$ wieder. Aus diesem Grunde wurde die mittlere Differenz der $1/\tau$-Werte zwischen den 0,2 M und 0,005 M Lösungen mit vergleichbarem $1/a_H f_I$ berechnet (siehe Abschnitt III,6a.). Die Aktivierungsenergie $E^o_{A_{32}}$ für den Zerfall des inner-sphere - Komplexes wurde aus $\ln \bar{b} \rightarrow 1/T$ berechnet (Abschnitt III,6b). Der Fehler von $E^o_{A_{32}}$ ergab sich aus den Schwankungen der $E^{32}_A$, die in Abhängigkeit der jeweils benutzten $c_o$ (s. Tab. VII) bestimmt worden waren: $E^o_{A_{32}} = 15{,}3 \pm 1$ [kcal Mol$^{-1}$].

Leider reichte die Meßgenauigkeit nicht aus, um mit der Temperaturabhängigkeit von $K_i$ die Reaktionsenthalpie $\Delta H_i$ zu bestimmen. Aus den Messungen ließ sich nur ein $|\Delta H_i| \leq 2$ [kcal Mol$^{-1}$] feststellen. Daher wurde $\Delta H_i$ mit einem angenommenen Wert für die Reaktionsentropie $\Delta S_i \simeq 6$ [eu] zu $\Delta H_i \simeq 2 \pm 1$ [kcal Mol$^{-1}$] abgeschätzt. Daraus folgt für die Aktivierungsenergie der inner-sphere - Komplexbildung $E^o_{A_{23}} = 17{,}3 \pm 2$ [kcal Mol$^{-1}$].

Aus der Berechnung von $\ln \bar{S} - 1/T$ erhielten wir die Aktivierungsenergie des basenkatalysierten Zerfalls des inner-sphere - Komplexes: $E^H_{A_{76}} = E^{76}_A + \Delta H_{37} = 18{,}2 \pm 1{,}5$ [kcal Mol$^{-1}$]. $E^H_{A_{76}}$ war nicht aufzuspalten; die Fehlerberechnung erfolgte wie bei $E^o_{A_{32}}$.

Zur Bestimmung der Fehler von $\Delta S^{\ddagger}_{23}$ und $\Delta S^{\ddagger}_{32}$ (für 25° C)

wurde mit Gl. (III,44) sowie $\Delta G = -RT \ln K$ und $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ folgender Ansatz gemacht:

$$\delta\Delta S^{\ddagger}_{32} = \sqrt{(\delta E^{o}_{A_{32}}/T)^2 + [R\,(\delta k^{o}_{32}/k^{o}_{32})]^2} \quad .$$

Für $\delta k^{o}_{32}/k^{o}_{32} = 0{,}03$, $\delta E^{o}_{A_{32}} = 1000\ [\mathrm{cal\ grad^{-1}\ Mol^{-1}}]$ erhält man

$$\Delta S^{\ddagger}_{32} = 4{,}40 \pm 3{,}3\ [\mathrm{cal\ grad^{-1}\ Mol^{-1}}]$$

und

$$\Delta S^{\ddagger}_{23} = -2{,}4 \pm 3{,}4\ [\mathrm{cal\ grad^{-1}\ Mol^{-1}}].$$

Die Auswertung der Relaxationsamplitude ergab für das Gesamtreaktionsvolumen $\Delta V = \Delta V_i + \alpha\,\Delta V_o = 6{,}5 \pm 1{,}5\ [\mathrm{cm^3\ Mol^{-1}}]$. Da eine separierte Berechnung von $\Delta V_i$ und $\Delta V_o$ aus Drucksprungmessungen nicht möglich ist, wurde in Abschnitt (III,8) eine Abschätzung vorgenommen. Sie ergab für die Reaktionsvolumina:

$$\Delta V_i = 2 \pm 1\ [\mathrm{cm^3\ Mol^{-1}}],$$
$$\Delta V_o = 6 \pm 2\ [\mathrm{cm^3\ Mol^{-1}}].$$

Wenn dieser Wert für $\Delta V_o$ sowie die oben bestimmten Gleichgewichtskonstanten richtig sind, muß es möglich sein, die outer-sphere - Komplexbildung aus den freien Ionen mit der Ultraschall-Relaxationsmethode zu untersuchen. DIEKMANN [31] hat solche Messungen durchgeführt. Er beobachtete im Frequenzbereich 1 MHz bis 30 MHz eine deutlich höhere Schallabsorption als bei Wasser, wie in Tabelle X gezeigt ist. Dieser Effekt kann nur durch die Bildung des outer-sphere - Komplexes erklärt werden. Da der benutzte Frequenzbereich nicht erlaubt, die Relaxationszeit zu bestimmen,

Tabelle X

Schallabsorptionskoeffizient $\alpha$ geteilt durch das Quadrat der Frequenz f für verschieden konzentrierte Lösungen von $VOSO_4$ bei 25°C im Frequenzbereich 1 MHz bis 30 MHz

| $c_o$ [M] | $\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{14}$ [$sec^2\ m^{-1}$] |
|---|---|
| 0 | 22 |
| 0,05 | 25,5 |
| 0,1 | 29,5 |
| 0,2 | 32 |

ist eine quantitative Auswertung der Messungen nicht möglich. Sie zeigen jedoch, daß die durch die outer-sphere - Komplexbildung verursachte Schallabsorption beobachtet wird.

Die Untersuchung der Kinetik vieler outer-sphere / inner-sphere - Umwandlungen von Metallkomplexen mit unterschiedlichen Kationen und Liganden hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion [18]

a) stark von der Reaktivität des Metallions abhängt,

b) relativ unabhängig vom Liganden ist und

c) ungefähr gleich groß ist wie die Austauschgeschwindigkeit des Wassers in der inneren Koordinationssphäre des Kations.

Im Fall der $BeSO_4$-Komplexbildung konnte der Mechanismus der Reaktion im einzelnen aufgeklärt werden. Die Frage ist nun, welche Aussagen über den Mechanismus der $VOSO_4$ - inner-sphere - Komplexbildung gemacht werden können. Beim fünffach koordinierten $VO^{2+}$-Ion (s. Abb. 5) gibt es theoretisch drei Möglichkeiten des Austausches: 1. Der Austausch des Vanadyl-Sauerstoffs, 2. der Wasseraustausch aus äquatorialen Positionen und 3. aus axialer Stel-

lung.

Aus Untersuchungen von SELBIN [32] an verschiedenen Vanadylkomplexen geht hervor, daß im $VO^{2+}$-Ion der Sauerstoff fest an das $V^{4+}$-Ion gebunden ist. WÜTHRICH und CONNICK [33] haben mit $O^{17}$-NMR und H-NMR-Messungen an $VO(ClO_4)_2$-Lösungen festgestellt, daß das axiale $H_2O$-Molekül nur sehr lose gebunden ist. Sie führen das auf eine pyramidale Struktur des $VO^{2+}$-Ions zurück. Diese Ansicht wird auch von anderen Autoren geteilt [34]. In dieser Struktur liegt das $V^{4+}$ nicht mehr in der Ebene der vier äquatorialen $H_2O$-Moleküle, sondern darüber (siehe Abb. 13). Aus ESR-Messungen ist bekannt [35], daß der Austausch von $H_2O$-Molekülen in axialer Position mit $10^8$ bis $10^9$ [$sec^{-1}$] abläuft. Die Geschwindigkeit des Wasseraustausches ist vergleichbar schnell mit der outer-sphere - Komplexbildung. Es ist elektrostatisch sehr wahrscheinlich, daß das $SO_4^{2-}$-Ion mit seiner zweifach negativen Ladung eine Bindung in axialer Position als outer-sphere - Komplex eingeht. Daher schließen wir für den von uns beobachteten Effekt auf einen Übergang des Sulfat-Ions aus axialer in eine äquatoriale Position, den inner-sphere - Komplex, wofür auch das kleine $\Delta V_i$ spricht. Unter diesem Blickwinkel gesehen, paßt der $BeSO_4$-Mechanismus nicht auf unser System. Allerdings muß auch hier ein konzertierter Mechanismus angenommen werden, der aber

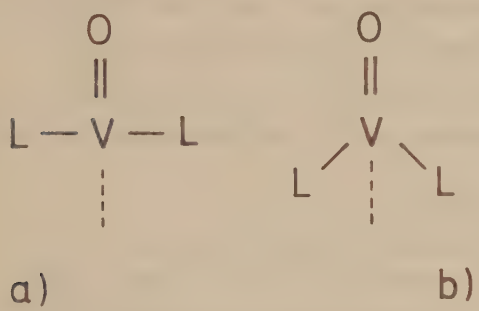



Abb. 13: Struktur des Vanadylkomplexes

mehr zum SN-1 Mechanismus tendiert. Für die Vorstellung spricht auch das im Vergleich zum $BeSO_4$ positivere $\Delta S^{\ddagger}$. Die von uns gemessene Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des inner-sphere-Komplexes $k_{23}^{o} = 730 \pm 180$ [$sec^{-1}$] ist vergleichbar mit $k = 500$ [$sec^{-1}$], der von WÜTHRICH und CONNICK [33] mit $O^{17}$-NMR Messungen beobachteten Austauschgeschwindigkeit eines $H_2O$-Moleküls in äquatorialer Position des $VO(ClO_4)_2$-Komplexes. Die Ergebnisse der beiden Autoren für andere Komplexe sind nicht vergleichbar, weil es sich bei den Liganden um Chelatbildner handelt.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von STREHLOW und WENDT [26] weist einige Differenzen auf, wie Tabelle XI zeigt, in die auch die Werte einer $VOSCN^{-}$-Untersuchung von SCHLUND und WENDT [36] eingetragen sind. Die Gründe für die Un-

Tabelle XI

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten des $VO^{2+}$-L-Systems in wäßriger Lösung bei 25°C (L = $SCN^{-}$, $SO_4^{2-}$)

| Ligand | $k_{23}$ [$sec^{-1}$] | $k_{32}$ [$sec^{-1}$] | $K_i$ | $K_o$ [$M^{-1}$] | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_4^{2-}$ | 1500 | 600 | 2,5 | $25(K_o f_{\pm}^2)$ | [26] |
| $SCN^{-}$ | $30 < k_{23} < 10^3$ | -- | -- | $10 < K_o < 30$ | [36] |
| $SO_4^{2-}$ | 730 | 910 | 0,8 | 200 | [diese Arbeit] |

terschiede zu den Ergebnissen von STREHLOW und WENDT [26] dürften hauptsächlich darin zu suchen sein, daß für unsere Arbeit die inzwischen verbesserten Apparaturen und Auswertungsmethoden angewendet werden konnten. Nach den Angaben der beiden anderen

Autoren wird das von ihnen bestimmte $K_o$ für größer als 30 $[M^{-1}]$ gehalten.

Verglichen mit anderen zweiwertigen 3 d-Metallionen verläuft die Reaktion outer-sphere / inner-sphere - Komplex des $VO^{2+}$ relativ langsam, was auf die durch das Dipolmoment des $VO^{2+}$-Ions erhöhte elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Eine Ligandenfeldstabilisierung spielt beim Vanadyl-Ion keine Rolle, weil sich das ungepaarte Elektron des $V^{4+}$-Ions im antibindenden Orbital $|\Psi_{xy}|^2$ befindet.

## IV. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER EISEN(III)-KOMPLEXBILDUNG

### 1. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen und Reaktionsschemata

Wie schon einleitend erwähnt, ist die Bildung von Eisen(III)-Komplexen, auch die mit dem $Cl^-$-Ion, häufig untersucht worden. Obwohl das so ist, sind einige Probleme noch ungeklärt, und manche Frage wurde mehrdeutig gelöst. Dazu einige Beispiele: Ein Vergleich der pK-Werte für die Bildung des Eisen(III)-monochloro-Komplexes (siehe "Stability Constants of Metal-Ion Complexes" [27]) zeigt, abgesehen von der experimentellen Abhängigkeit, auch bei gleichen Randbedingungen, wie gleiche Ionenstärke, Medium und Temperatur, unterschiedliche Ergebnisse. So schwankt der $pK_1$-Wert bis 25° C und auf 0 korrigierter Ionenstärke zwischen 0,61 [27a] und 1,48 [5]. Ein weiterer Punkt ist die Unsicherheit darüber, welche Spezies an der Reaktion beteiligt sind und welcher Einfluß auf den Ablauf der Reaktion von ihnen ausgeht. Das zeigt sich in den verschiedenen Vorschlägen eines Reaktionsschemas für die Bildung von Fe(III)-chloro-Komplexen und den Ansichten bezüglich des Mechanismus. Ein Großteil der Schwierigkeiten beruht wohl auf der starken Neigung des Fe(III)-Ions, in wäßrigen Lösungen zu hydrolysieren. Die Hydrolyse (im ersten Schritt äquivalent der Säuredissoziation des Aquoions) wird in ihren ersten Schritten durch folgende Gleichgewichtskonstanten bestimmt: $K_1 = [FeOH^{2+}][H^+]/[Fe^{3+}] = 10^{-3,05}$ und $K_2 = [Fe(OH)_2^+][H^+]/[FeOH^{2+}] = 10^{-3,26}$ [37]. Nimmt man an, daß nur $FeOH^{2+}$ und $Fe(OH)_2^+$ als Hydrolyseprodukte vorliegen, so wäre bei pH = 1,0 nur etwa 1 % der Fe(III)-Ionen hydrolysiert. COTTON

und WILKINSON geben jedoch an, daß erst bei pH $\simeq$ 0,0 99 % der Fe(III)-Ionen unhydrolysiert vorliegen. Daraus ist zu schließen, daß neben den einkernigen Hydrolyseprodukten $FeOH^{2+}$ und $Fe(OH)_2^+$ auch bei niedrigen pH mehrkernige Komplexe $Fe_x(OH)_y^{(3x-y)}$ auftreten. Das blaß-purpurrote Hexaquoion des Fe(III) wird erst beobachtet, wenn der pH-Wert der Lösung auf etwa Null eingestellt ist.

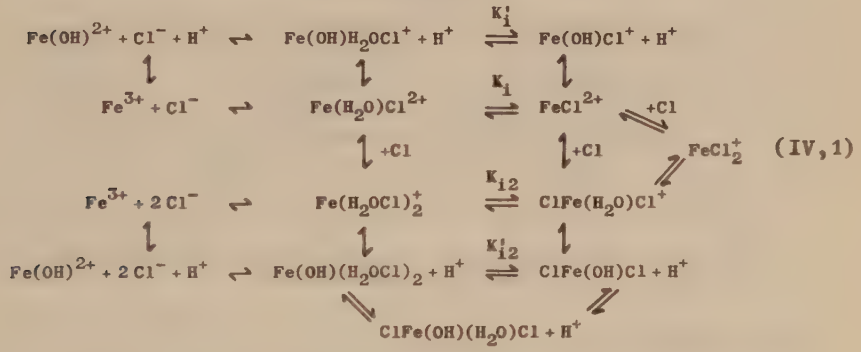
Weitere Schwierigkeiten treten auf, weil sich neben dem Monochlorokomplex des Fe(III) auch höhere Komplexe mit zwei oder drei $Cl^-$-Ionen pro Fe(III)-Ion bilden können. Aufgrund dieser Tatsache werden von den meisten Autoren für die Bildung des Eisen(III)-monochloro-Komplexes zwei parallele Reaktionswege berücksichtigt, ein hydroxylionenkatalysierter und ein nicht-katalysierter, wobei es inzwischen als weitgehend unbestritten gilt, daß der Einfluß der $H^+$-Ionenkonzentration auf den Ablauf der Reaktion größer ist, als die Änderung der Konzentration von Fe(III)- und $Cl^-$-Ionen.

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und bei den Aussagen über die beteiligten Spezies hängt es nun stark davon ab, in welchem pH-Bereich die Messungen durchgeführt werden. So haben CONNICK und COPPEL [6] etwa im Bereich von pH $\simeq$ 0,2 bis 1,3 gearbeitet, YASUNAGA und HARADA [8] von pH $\simeq$ 0,5 bis 1,5 und WENDT und STREHLOW [7] von pH $\simeq$ 1 bis 1,7. Dabei wurden bei gleicher $H^+$-Ionenkonzentration (0,05 M), gleicher Fe(III)-Konzentration (0,05 M) und etwa gleicher Temperatur (25 bzw. 27° C) unterschiedliche Relaxationszeiten gemessen: 4,4 [msec] [7] und 6,7 [msec] [6]. Angaben, daß im pH-Bereich zwischen 1 und 2 die Binuklearkomplexe des hydrolysierten Fe(III) bezüglich der

Monochloro-Komplexbildung keine Rolle spielen, sind aufgrund der ungeklärten Struktur [37] des Dimers und der Annahme, daß Fe(III)-Komplexe, bei denen ein $H_2O$ schon durch einen negativen Liganden ($OH^-$) ersetzt wurde und die daher beschleunigt reagieren, nicht eindeutig bewiesen. Bei Experimenten, bei denen $Fe^{3+}$- und $Cl^-$-Ionen in bestimmten Verhältnissen auftreten, bleiben oft Komplexe unberücksichtigt, wie das tetraedrisch koordinierte $FeCl_4^-$ (bei geringerem $Fe^{3+}$- und hohem HCl-Gehalt) oder das oktaedrisch koordinierte $[FeCl_4(H_2O)_2]^-$ (bei höherem $Fe^{3+}$ und/oder geringerer $H^+$-Ionenkonzentration [37]), die von verschiedenen Autoren angegeben werden [6,38]. Während allgemein der Austritt eines Wassermoleküls aus der inneren Koordinationssphäre des Fe(III)-Ions als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt betrachtet wird, ist der Mechanismus des Übergangs vom outer-sphere - zum inner-sphere - Komplex anscheinend noch umstritten. So halten CONNICK und COPPEL [6] sowohl einen sechsfach koordinierten als auch einen siebenfach koordinierten aktivierten Komplex (SN-1 bzw. SN-2 Mechanismus) für möglich. - Auch über den Einfluß des Liganden auf die Reaktion mit $Fe(H_2O)_6^{3+}$ bzw. $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$ existieren konträre Aussagen. CAVASINO et al. [39] sehen diese Komplexbildung mit verschiedenen Liganden gleicher Ladung unbeeinflußt von der Natur und der Basizität des eintretenden Liganden. Demgegenüber beobachten WENDT und STREHLOW [7] einen deutlichen Zusammenhang zwischen Basizität der Komplexliganden einerseits und den Komplexstabilitäten sowie den Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Eisen(III)-Komplexe andererseits.

Faßt man alle in der Literatur gemachten Angaben über Reaktionsmechanismen und möglicherweise existierende Spezies zu-

sammen, so läßt sich ein allgemeines Reaktionsschema (IV,1) angeben, das durch die Randbedingung $pH \leq 2$ vereinfacht worden ist. Trotzdem kann noch mit der Bildung des Binuklearkomplexes $[Fe(H_2O)_5(OH)_2Fe(H_2O)_5]^{4+}$ gerechnet werden.




## 2. Drucksprung-Relaxationsmessungen am $FeCl_3$

Die Drucksprungmessungen sowie die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgte mit der in Abschnitt II vorgestellten Apparatur. Die Durchführung der Experimente entspricht der Darstellung in Abschnitt III,5. Die Meßlösungen wurden aus dem Eisen-(III)-Chlorid-Salz der Firma MERCK "$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$" p.A., Art. 3943 hergestellt. Die untersuchten Lösungen hatten folgende Konzentrationen und pH-Werte: $c_o$ = 0,2 M (pH = 1,52), 0,05 M (pH = 2,02; 1,75; 1,49; 1,22) und 0,01 M (pH = 1,91). Die pH-Werte wurden durch Zugabe von 70 % $HClO_4$ eingestellt. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit wurden die Messungen im Bereich zwischen 5 und 40° C durchgeführt. Da die Messungen, besonders bei höheren Temperaturen, sehr schwierig waren, wurde jede Relaxationszeit durch 10- bis 12-faches Überlagern von Einzelmessungen ermittelt, wodurch der größte

relative Fehler in $\tau$ auf $\leq 5\,\%$ beschränkt blieb. Mit unserer Apparatur wurde nur eine einzige Relaxationszeit beobachtet. Die Trends unserer Messungen sind in Tabelle XII zusammengefaßt.

Tabelle XII

Relaxationszeiten in msec des $FeCl_3$-Systems

| $T^oC$ | $c_o$ pH | 0,2 M 1,52 | 0,05 M 2,02 | 1,75 | 1,49 | 1,22 | 0,01 M 1,91 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | | 21,0 | 9,4 | 14,0 | 35,4 | 72,0 | 12,3 |
| 25 | | 2,3 | 1,1 | 1,7 | 3,6 | 6,7 | 1,3 |
| 40 | | 0,51 | 0,25 | 0,40 | 0,78 | 1,36 | 0,31 |

Eine Auftragung von $1/\tau \rightarrow 1/a_H$ für $25^o$ C veranschaulicht die Schwierigkeiten bei der Interpretation der Meßdaten (siehe Abb. 14). Werden zunächst nur die Meßpunkte für die 0,05 M-Lösung betrachtet, so könnte man für $1/\tau \rightarrow 1/a_H$ eine leicht gekrümmte Kurve annehmen, d.h., daß die Beziehung zwischen $1/\tau$ und $1/a_H$ für höhere pH-Werte nicht mehr linear wäre. Es ließe sich folgern, daß bei gleicher Konzentration und wachsendem pH die Bildung einer anderen Spezies, z.B. zweikernige oder stärker hydrolysierte Komplexe, beobachtet wird, deren Relaxationszeiten weniger pH-abhängig sind als die Komplexe bei niedrigem pH. Bei dieser Darstellung schneidet die Kurve die Ordinate bei Null, das hieße, die Reaktion liefe nur über den basenkatalysierten Reaktionsweg ab. - Setzt man den gekrümmten Kurvenverlauf voraus und vergleicht die Lage der Meßpunkte für die 0,2 M bzw. 0,01 M $FeCl_3$-Lösungen dazu, so wird die Position des 0,01 M-Meßpunktes unverständlich, da zu erwarten ist, daß bei größer werdendem $c_o$ die Relaxationszeit kürzer wird, d.h. die Reaktion

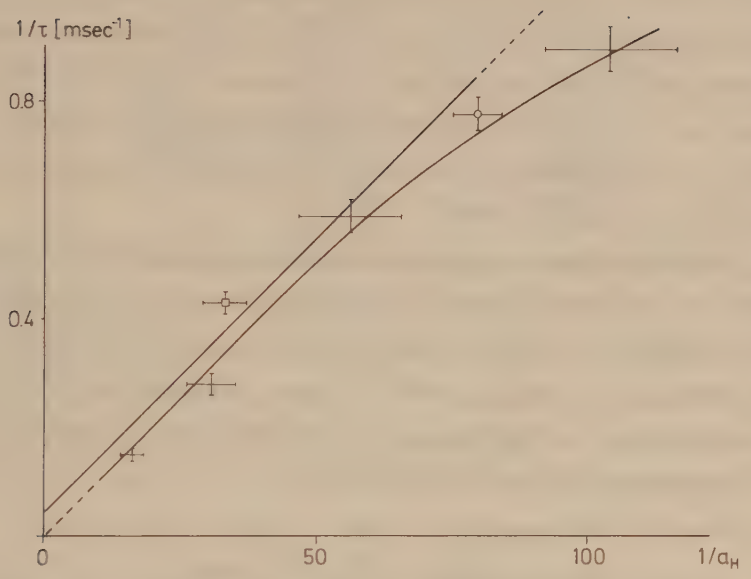



Abb. 14: Abhängigkeit der 1/τ-Werte von der $H^+$-Ionen-Aktivität bei 25°C mit □ 0,2 M; + 0,05 M; ○ 0,01 M

schneller abläuft. Für die untersuchte 0,01 M Lösung ist aber die Relaxationszeit kürzer als die entsprechende der 0,05 M Lösung. - Bei dieser Deutung der Meßergebnisse ergibt sich eine Abhängigkeit der τ-Zeit sowohl von der $H^+$-Ionenkonzentration als auch von der Konzentration der Kationen und der Anionen.

Ebenso gut kann man die Meßpunkte aller Konzentrationen bis auf das Ergebnis für 0,05 m und pH = 2,02 durch eine Gerade anpassen, die die Ordinate in $1/\tau > 0$ schneidet. Damit wäre die Reaktion nur pH-abhängig, ein Einfluß der Konzentrationsänderung auf die Relaxationszeit wäre nicht zu beobachten, zumindest nicht im Bereich sehr kleiner pH-Werte. - Aus Achsenabschnitt und Steigung kann auf zwei Reaktionswege für die Bildung eines

Eisen(III)-Chlor-Komplexes geschlossen werden, von denen einer basenkatalysiert ist. Auch bei dieser Interpretation kann für den Meßpunkt mit 0,05 M und pH = 2,02 die Bildung höherer Komplexe und eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit angenommen werden. Die Ausführung zeigt, daß die bisherigen Ergebnisse so noch nicht einzuordnen sind.

Zur Überprüfung, in welchen Verhältnissen die Konzentrationen der einzelnen Spezies in wäßrigen $FeCl_3$-Lösungen zueinander stehen und ob eine Vernachlässigung der $FeOH^{2+}$-Ionen gegebenenfalls erlaubt ist, wurde für ein vereinfachtes Reaktionsschema der Gleichgewichtszustand angenommen und die Berechnung der Ionenkonzentrationen durchgeführt.

$$Fe^{3+} + Cl^- \overset{K_1}{\rightleftharpoons} FeCl^{2+} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} FeCl_2^+ \qquad (IV,2)$$

$$FeOH^{2+} + H^+ \overset{K_{OH}}{\rightleftharpoons} Fe^{3+} + H_2O \qquad (IV,3)$$

mit

$$K_{OH} = \frac{[FeOH^{2+}][H^+]\, f_I f_{II}}{[Fe^{3+}]\, f_{III}} \; . \qquad (IV,4)$$

$K_{OH}$, $K_1$, $K_2$ sind den Tabellen aus "Stability Constants" [27] entnommen, wobei die $K_1$, $K_2$ aus den Mittelwerten aller für gleiche Bedingungen angegebenen $pK_1$ und $pK_2$ bestimmt wurden. Die analytische Rechnung lieferte eine Gleichung 3. Grades in $[Cl^-]$. Mit einem iterativen Verfahren nach der NEWTON-Regel wurden dann die Teilkonzentrationen, Ionenstärke und Aktivitätskoeffizienten {nach DAVIES [19] (Gl. III,24)} ausgerechnet. Als Beispiel dienen die Ergebnisse für die 0,05 M Lösung mit pH = 1,49:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^{3+}$ | 0,026 M | $H^+$ | 0,042 M |
| $FeCl^{2+}$ | 0,019 M | I | 0,24 M |
| $FeCl_2^+$ | 0,0036 M | $f_I$ | 0,76 M |
| $FeOH^{2+}$ | 0,0014 M | $f_{II}$ | 0,34 M |
| $Cl^-$ | 0,12 M | $f_{III}$ | 0,09 M |

Selbst bei diesem pH-Wert sind in unserem stark vereinfachten Schema noch 5 % der Fe(III)-Ionen hydrolysiert. Für $c_o$ = 0,2 M ergaben sich 7 %, für 0,05 M, je nach pH-Wert, zwischen 19 % und 4 % und für 0,01 M 14 % $FeOH^{2+}$ bezogen auf die gesamte Fe(III)-Ionenkonzentration. Das heißt, daß die Spezies $FeOH^{2+}$ auf keinen Fall vernachlässigbar ist. - Die Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von $Fe^{3+}$ und $Cl^-$ im Verhältnis 1:3 erbrachten noch keine verwendbaren Aussagen über den Mechanismus der Komplexbildung am Fe(III)-Ion. Aus Messungen mit gleichen Anteilen an $Fe^{3+}$ und $Cl^-$ sollte nun die Klärung des Problems erfolgen.

3. Untersuchungen an Lösungen mit $Fe^{3+}$:$Cl^-$ = 1:1

a) Stopped-flow - Messungen

Es wurde eine stopped-flow - Apparatur mit konduktometrischer Detektion benutzt. Der Gesamtaufbau der Anlage mit Meßbrücke, Datenerfassung usw. entspricht der Drucksprungapparatur in Abb. 1. Alle Messungen wurden bei 25 $\pm$ 0,5 °C durchgeführt. Dabei wurden die Komplexbildungsgeschwindigkeiten in Lösungen mit den Fe(III)- bzw. $Cl^-$-Ionenkonzentrationen von 0,05 M und 0,01 M gemessen. Die eingesetzten wäßrigen Lösungen bestanden aus angesäuerter ($HClO_4$) 0,1 M bzw. 0,2 M $Fe(NO_3)_3$-Lösung und 0,1 n HCl bzw. 0,2 n NaCl oder aus 0,2 M $Fe(ClO_4)_3$ (in 0,2 n $HClO_4$ gelöst) und 0,2 n NaCl. Die Messungen gestalteten sich

sehr schwierig, weil wegen großer Kapazitäten ($c \simeq 8\,nF$) und kleiner OHMscher Widerstände ($R \simeq 100\,\Omega$) das Signal stark gestört war. - Der Verlauf der Reaktionen in dem von uns untersuchten Bereich kann im Rahmen der Meßgenauigkeit durch Exponentialfunktionen beschrieben werden. Deshalb wird hier der zeitliche Verlauf der Reaktion wie beim Drucksprungexperiment ausgewertet und die "Relaxationszeit" $\tau$ als charakteristische Größe angegeben.

Für die 0,05 M Lösungen (pH = 1,28) wurden zwei Zeiten gemessen:

$$\tau_L = 790\ [msec] \pm 30\,\%$$

und

$$\tau_K = 24\ [msec] \pm 10\,\% .$$

Dagegen erhielten wir bei den 0,1 M Lösungen (pH = 0,81) nur eine Relaxationszeit:

$$\tau_K = 22\ [msec] \pm 3\,\% .$$

Die lange Zeit weist auf die Existenz von Polynuklearkomplexen hin, die bei niedrigerem pH-Wert verschwunden sind.

b) Drucksprungmessungen

Zur Erstellung von Lösungen, die $Fe^{3+}$ und $Cl^-$ im Verhältnis 1:1 enthalten, wurden 0,1 M $Fe(NO_3)_3$ bzw. 0,1 M $Fe(ClO_4)_3$ in 0,1 n HCl gelöst und die Relaxationszeit in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle XIII dargestellt. Alle Ergebnisse der Messungen mit gleichen Konzentrationen an $Fe^{3+}$ und $Cl^-$ und die der Drucksprungmessungen am $FeCl^{3+}$ (Abschnitt IV,3a) sind zusammen mit den Daten von CONNICK und COPPEL [6] sowie von WENDT und STREHLOW [7] in Abbildung 15 für

Tabelle XIII

Relaxationszeiten $\tau$ in Abhängigkeit von T

1. für 0,1 M $Fe(NO_3)_3$ + 0,1 n HCl, pH = 0,98

| $T^oC$ | $\tau$ [msec] |
|---|---|
| 5 | 100 ± 6 % |
| 15 | 23,5 ± 5 % |
| 25 | 8,3 ± 10 % |

(Für $T > 25^o$ waren keine Messungen möglich)

2. für 0,1 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,1 n HCl, pH = 0,84

| $T^oC$ | $\tau$ [msec] |
|---|---|
| 5 | 219 ± 1 % |
| 15 | 44,2 ± 2 % |
| 25 | 15,4 ± 5 % |
| 35 | 4,4 ± 6 % |
| 40 | 2,9 ± 6 % |

$25^o$ C eingetragen. Alle Meßwerte mit pH ≤ 1,7 lassen sich in guter Näherung durch eine Gerade durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes beschreiben.

Zur Ausführung der Experimente wurden folgende Chemikalien benutzt: $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$, FLUKA pract. N. 44960; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, MERCK p.A., Art. 3883; 0,1 n HCl, BAKER N. 4655 und NaCl, MERCK p.A., Art. 6404. Die Lösungen des stark hygroskopischen $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ wurden nach vorheriger Analyse des Salzes unter Stickstoffatmosphäre angesetzt. Lösungen mit $c_o < 0{,}05$ M und/oder pH > 2 waren nicht stabil, was sich durch Verfärbung und Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar machte.

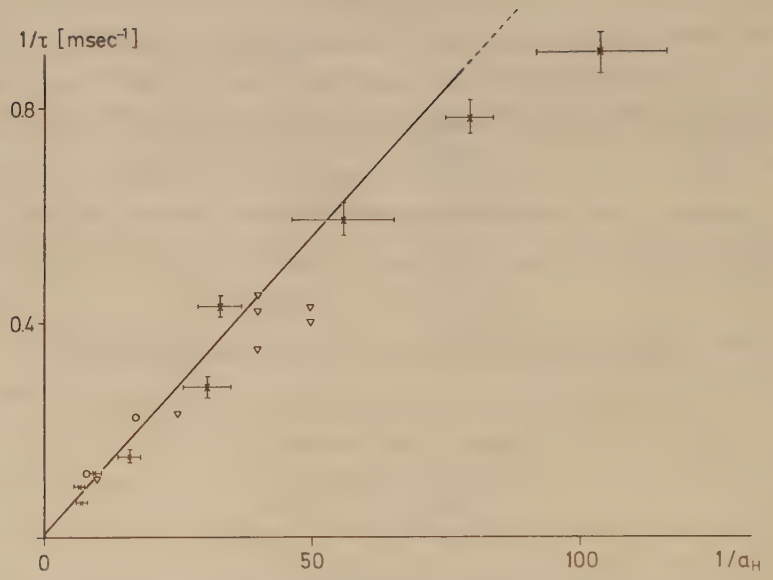



Abb. 15: $1/\tau$ gegen $1/a_H$ für den Eisen-monochloro-Komplex verschiedener Konzentrationen bei 25° C
○ [6], ▽ [7], × eigene Messungen

## 4. Diskussion

Wie Abb. 15 zeigt, liegen bei einer Auftragung von $1/\tau$ gegen $1/a_H$ mit Annahme der Meßpunkte für 0,05 M $FeCl_3$ mit pH > 1,70 ($\simeq 1/a_H > 50$) und 0,1 M $FeCl_3$ mit pH = 1,70 [7] alle übrigen Ergebnisse näherungsweise auf einer Geraden, die durch den Nullpunkt des Koordinatenkreuzes geht. Wegen des Nulldurchgangs der Geraden wird die Geschwindigkeitskonstante des nicht-katalysierten Reaktionsweges sehr klein ($k_{32}^{o} \rightarrow 0$), das heißt aber, daß die Gesamt-Geschwindigkeitskonstante $\bar{k} = k_{32}^{o} + k_H'/[H^+]$ fast ausschließlich von der basenkatalysierten Reaktion bestimmt wird. Man darf daher annehmen, daß im betrachteten pH-Bereich die Kom-

plexbildung praktisch nur vom hydrolysierten Fe(III)-Ion ausgeht und nicht vom Hexaquo-Ion.

Die Drucksprungmessungen haben nur eine Relaxationszeit ergeben, während das stopped-flow - Experiment bei pH > 1 zwei Zeiten lieferte, $\tau_K$ = 24 msec, $\tau_L$ = 790 msec. Die langsame Zeit ist auf die Bildung des Binuklearkomplexes $[FeOH_2Fe]^{2}$ zurückzuführen. Das entspricht den Beobachtungen von WENDT [40] in Lösungen von $Fe(NO_3)_3$, der Relaxationszeiten von $10^{-2}$ bis 1 sec gemessen und sie der Bildung desselben Komplexes zugeschrieben hat. Wie er beobachteten auch wir das Verschwinden dieser Reaktion bei Lösungen mit pH < 1.

Um die Stöchiometrie des Eisen(III)-chloro-Komplexes festzustellen, der die beobachtete Relaxation verursacht, wurde das Verhältnis der Konzentration von $[Fe^{3+}]:[Cl^-]$ = 1:3 auf $[Fe^{3+}]:[Cl^-]$ = 1:1 geändert. Bei gleichem pH stimmten die Relaxationszeiten überein, so daß die Relaxationszeit der Bildung eines Mono-Fe(III)-monochloro-Komplexes zugeordnet werden kann, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt den Wasseraustausch in der inneren Koordinationssphäre darstellt. Im untersuchten Bereich (pH, $c_o$) kann die Reaktion als konzentrationsunabhängig angesehen werden. - Da ab pH ≥ 2,02 die 0,05 M Lösungen nicht mehr stabil waren, ist auch die Bildung von Polynuklearkomplexen nicht auszuschließen.

Im Abschnitt IV,2 wurde gezeigt, daß nach Berechnungen, basierend auf einem stark vereinfachten Modell (IV,2) und (IV,3) für eine Einwaagekonzentration $c_o$ = 0,05 M $FeCl_3$ und pH = 1,22, die Konzentration von $FeOH^{2+}$ noch 5 % von $c_o$ ausmacht. In Wirklichkeit dürfte dieser Wert zu niedrig sein, berücksichtigt man die Angaben von COTTON und WILKINSON [37] über den Existenzbe-

reich des Hexaquo-Eisen(III)-Ions. Auch das ist ein Hinweis darauf, daß in dem von uns untersuchten pH-Bereich nahezu alles Fe(III) hydrolysiert und die Bildung eines outer-sphere - Komplexes aus $Fe^{3+}$ und $Cl^-$ entsprechend Reaktionsschema (IV,1) ziemlich unwahrscheinlich ist.

Zur Abstützung dieses Ergebnisses wurden pH-Messungen an verschiedenen Fe(III)-Salzlösungen durchgeführt. Die experimentelle Ausführung entspricht der Darstellung in Abschnitt III,5. Zusätzlich wurde noch 0,1 n HCl als Eichlösung für den pH-Bereich ≤ 1 eingesetzt [20]. - Die pH-Messungen an nicht-angesäuerten 0,05 M Fe(III)-Salzlösungen brachten folgendes Ergebnis: $FeCl_3$ : pH = 2,02; $Fe(NO_3)_3$ : pH = 1,74 und $Fe(ClO_4)_3$ : pH = 1,23.

Da das $Fe(ClO_4)_3$-Salz als einziges Salz keine Spezifikation p.A. hatte, war anzunehmen, daß der niedrige pH-Wert nicht von der Hydrolyse der Fe(III)-Ionen herrührt, sonderm vom Einfluß freier Säure ($HClO_4$) in der Substanz. Zur Klärung des Problems wurde eine $Fe(ClO_4)_3$-Lösung mit einem Überschuß an NaF (MERCK, Natriumfluorid, p.A. Art. 6449) versetzt. Damit werden alle Fe(III)-Ionen in den sehr stabilen Eisenpentafluorokomplex $[Fe(H_2O)F_5^{2+}]$ umkomplexiert. Anschließend wurde die Lösung mit 0,02 n NaOH titriert, um die Konzentration der möglicherweise vorhandenen freien Säure ($HClO_4$) zu bestimmen. Für eine Lösung von 2,582 g des Salzes auf 100 ml Wasser ergab sich 0,044 M $Fe(ClO_4)_3$ und 0,031 M $HClO_4$. Nimmt man für den Aktivitätskoeffizienten f = 0,76 (siehe Abschnitt IV,2), entspricht die $HClO_4$-Konzentration einem pH-Wert von 1,62; gemessen wurde aber pH = 1,23, was unter Annahme des gleichen Aktivitätskoeffizienten einer Wasserstoffionenkonzentration von 0,078 M entspricht. Dieser

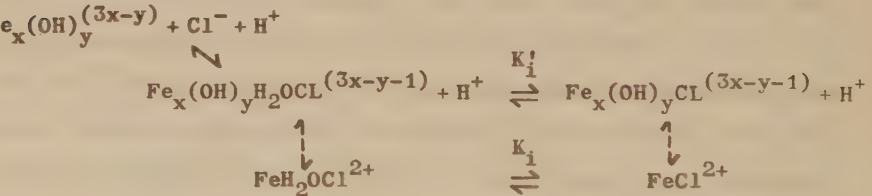
niedrige pH-Wert wird auf die Hydrolyse des Fe(III)-Ions zurückgeführt. - Ein Hinweis auf die Existenz von hydrolysiertem Eisen(III) auch im Bereich pH < 1 folgt aus der Tatsache, daß eine 0,1 n HCl-Lösung bei 25° C einen pH = 1,10 besitzt [20], während die 0,1 M $Fe(ClO_4)_3$-Lösung in 0,1 n HCl einen pH = 0,78 ± 0,05 anzeigt. Eine quantitative Berechnung des Ausmaßes der Hydrolyse ist allerdings nicht durchzuführen, da bei diesem niedrigen pH-Wert der Einfluß der Ionenstärkeneffekte nicht berechnet werden kann. Die pH-Bestimmung einer 0,3 M $NaClO_4$-Lösung (MERCK, Natriumperchlorat, p.A. Art. 6564) in 0,1 n HCl zeigt, daß die Säure allein einen pH = 1,10 ± 0,05 besitzt, während für die Lösung ein pH = 1,05 ± 0,05 gemessen wurde.

Für die nicht angesäuerten 0,05 M Fe(III)-Salzlösungen (s. o.) läßt sich nun zusammenfassen: $ClO_4^-$ bildet mit $Fe^{3+}$ keine Komplexe, das freie $Fe^{3+}$ ist stark hydrolysiert, wodurch das pH der Lösung reduziert wird. $Fe(NO_3)_3$ bildet in geringem und $FeCl_3$ in stärkerem Maße Komplexe, $Fe(NO_3)_3$ vorwiegend outer-sphere - Komplexe. Die Komplexe hydrolysieren schwächer, so daß das pH dieser Lösungen höher liegt. (Durch die gleiche Titration, wie bei $Fe(ClO_4)_3$, wurde nachgewiesen, daß $Fe(NO_3)_3$ p.A. keine freie Säure enthält.) Daraus ist zu schließen, daß im Gegensatz zu unserer Modellrechnung nicht nur 5 %, sondern praktisch alle $Fe^{3+}$-Ionen hydrolysiert sind. Die Untersuchungen im pH-Bereich ≤ 1 zeigen, daß auch hier das Fe(III) weitgehend in Form von Hydroxokomplexen vorliegt, jedoch sicher nicht als $FeOH^{2+}$, sondern in der Form von Polynuklearkomplexen.

Bei höher konzentrierten, wäßrigen $FeCl_3$-Lösungen ist die Situation ebenfalls ziemlich unübersichtlich, da je nach $H^+$-Io-

nenkonzentration Komplexe wie $[FeCl_4^-]$, $[FeCl_4^-(H_2O)_2]$ (siehe IV,1) und "Polymere unbestimmter Natur" [37] auftreten können.

Aus all diesen Betrachtungen folgt, daß wir nicht wissen, welche Reaktion abläuft, und daher keine Aussagen über einen allgemeinen Mechanismus machen können. Wir beobachten eine Relaxationszeit $\tau$, deren pH-Abhängigkeit in den Abbn 14 und 15 dargestellt ist. - Anscheinend lassen sich für das Fe(III)-Ion Reaktionsschemata nur für bestimmte Randbedingungen und enge Gültigkeitsbereiche angeben, z.B. $c_0 = 0{,}05 - 0{,}1\,M$, $[Fe(III)] \geq [Cl^-]$ und pH = 0,5 - 1,7. Für diesen Bereich ist folgendes Reaktionsschema wahrscheinlich:




Die bisher vorgeschlagenen Mechanismen konnten in dieser Arbeit jedoch nicht bestätigt werden.

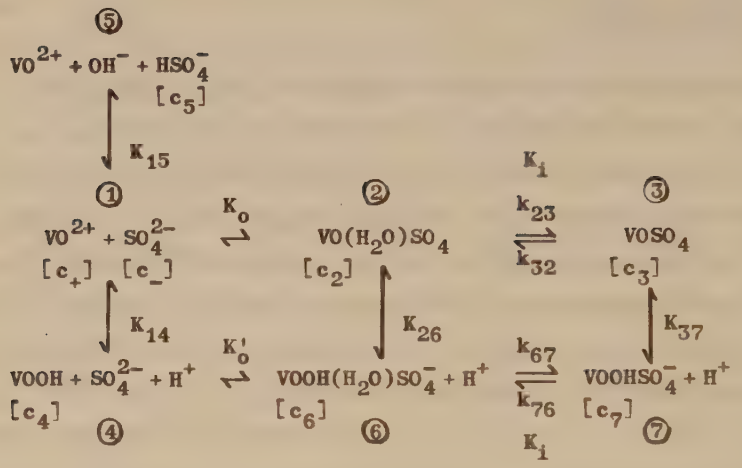
## V. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik des Vanadylsulfat- und des Eisen(III)-chloro-Komplexes untersucht.

Die Messungen erfolgten mit der Drucksprungrelaxations- [14] und der stopped-flow - Methode (bei Fe(III)) unter Anwendung von on-line Datenerfassung [15] und -Verarbeitung [16].

Für die Bildung der Vanadylsulfat-Komplexe konnten die Geschwindigkeitskonstanten, die Gleichgewichtskonstanten, die Aktivierungsenergien, die Reaktionsvolumina und der Einfluß der Basenkatalyse auf die Reaktion mit chemischen Relaxationsexperimenten bestimmt werden. Außerdem konnten Informationen über den Übergang outer-sphere / inner-sphere - Komplex erhalten werden, die mit konventionellen Techniken nicht erreicht werden können. Da das $VOSO_4$-System nur aufgrund sehr hoher Präzision und Zuverlässigkeit der benutzten Apparaturen und der Empfindlichkeit der "curve-fitting" - Programme untersucht werden konnte, wurden diese Faktoren im Verlauf der Abhandlung ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Gleichgewicht zwischen Ionen und Kontaktkomplex in mehreren Stufen einstellt, wobei eine basenkatalysierte Parallelreaktion auftritt. Der vorgeschlagene Mechanismus (III,8) kann als gesichert betrachtet werden:

Für die strukturelle Bildung des inner-sphere - Komplexes konnte ein Vorschlag gemacht werden. - Die numerischen Ergebnisse dieses Systems sind in Tabelle XIV noch einmal zusammengefaßt.




(III,8)

Tabelle XIV

Konstanten der Bildung der $VOSO_4$-Komplexe bei 25° C

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $K_i$ | = | 0,8 | ± 0,2 | |
| $K_o$ | = | 200 | ± 100 | $[M^{-1}]$ |
| $K_a$ | = | 360 | ± 140 | $[M^{-1}]$ |
| $k_{32}^o$ | = | 910 | ± 30 | $[sec^{-1}]$ |
| $k_{23}^o$ | = | 730 | ± 180 | $[sec^{-1}]$ |
| $k'_H$ | = | 0,15 | ± 0,03 | $[sec^{-1}\ M]$ |
| $E_A^{32}$ | = | 15,3 | ± 1 | $[kcal\ Mol^{-1}]$ |
| $E_A^{23}$ | = | 17,3 | ± 1 | $[kcal\ Mol^{-1}]$ |
| $E_A^H$ | = | 18,2 | ± 1,5 | $[kcal\ Mol^{-1}]$ |
| $\Delta S_{23}^{\neq}$ | = | - 2,4 | ± 3,4 | $[cal\ grad^{-1}\ Mol^{-1}]$ |
| $\Delta S_{32}^{\neq}$ | = | 3,6 | ± 3,3 | $[cal\ grad^{-1}\ Mol^{-1}]$ |
| $\Delta V_i$ | = | 2 | ± 1 | $[cm^3\ Mol^{-1}]$ |
| $\Delta V_o$ | = | 6 | ± 2 | $[cm^3\ Mol^{-1}]$ |

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Kinetik der Bildung von Fe(III)-chloro-Komplexen untersucht. Die Reaktion ist in starkem Maße basenkatalysiert. Im untersuchten Bereich ($c_o$: 0,2 - 0,05 M; pH = 0,78 - 2,02) wurde mit der Drucksprung-Relaxationsmethode nur eine Relaxationszeit beobachtet ($\tau$ = 0,3 - 21,0 msec). Mit der stopped-flow - Apparatur konnte im pH-Bereich > 1 eine zweite, längere Zeit ($\tau$ = 790 msec) gemessen werden, die der Bildung von Binuklearkomplexen zugeordnet wird. Da das Fe(III)-Ion auch bei niedrigem pH (< 1) noch stark hydrolysiert, konnte nicht geklärt werden, welche Spezies im einzelnen an der Reaktion teilnehmen, und es war nicht möglich, einen allgemeinen Mechanismus für die Komplexbildung anzugeben. Eine Zuordnung der kurzen Relaxationszeit war nicht zu erreichen, weshalb eine weitere Auswertung der Meßergebnisse unterblieb.

## VI. LITERATUR

[1] M. EIGEN; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 753 (1963).

[2] F. BASOLO and R.G. PEARSON; "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd. ed., J. Wiley and Sons, New York 1967.

[3] H. STREHLOW und W. KNOCHE; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 427 (1969).

[4] W. KNOCHE, C.A. FIRTH, and D.A. HESS; Adv. Mol. Relax. Proc. 6, 1 (1974).

[5] R.E. RABINOWITCH and W.H. STOCKMEYER; J. Amer. Chem. Soc. 64, 335 (1942).

[6] R.E. CONNICK and C.P. Coppel; J. Amer. Chem. Soc. 81, 6389 (1959).

[7] H. WENDT und H. STREHLOW; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 228 (1962).

[8] T. YASUNAGA and S. HARADA; Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2165 (1969).

[9] F. ACCASCINA, F.P. CAVASINO and S. D'ALESSANDRO; J. Phys. Chem. 71, 2424 (1967).

[10] M. EIGEN , G. KURTZE und K. TAMM; Z. Elektrochem. 57, 103 (1953).

[11] S. LJUNGGREN and O. LAMM; Acta Chem. Scand. 12, 1834 (1958).

[12] H. STREHLOW und M. BECKER; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 457 (1959).

[13] W. KNOCHE; in: "Techniques of Chemistry" (Ed.: G.G. HAMMES), Vol. VI, Part 2, p. 187; 3rd. ed., Wiley-Interscience, New York 1975.

[14] W. KNOCHE and G. WIESE; Chem. Instr. 5, 91 (1973-1974).

[15] M. KRIŽAN and H. STREHLOW; Chem. Instr. 5, 99 (1973-1974).

[16] H. STREHLOW and J. JEN; Chem. Instr. 3, 47 (1971).

[17] P.F. BRAMMAN, T. LUND, J.B. RAYNOR, and C.J. WILLIS; J.C.S. Dalton, Inorg. Chem. 1, 1 (1975).

[18] H. DIEBLER, M. EIGEN, G. ILGENFRITZ, G. MAASS, and R. WINKLER; Pure Appl. Chem. 20, 93 (1969).

[19] C.W.J. DAVIES; Chem. Soc. (London) 1938, 2093; "Ion Association", Butterworths, London 1962.

[20] O. PETERSEN; Chemie-Ing. Techn. 40 (1968), Heft 1/2.

[21] L.P. DUCRET; Ann. Chim. (France) 6, 705 (1951).

[22] M.H. LIETZKE, R.W. STOUGHTON, and T.F. YOUNG; J. Phys. Chem. 65, 2247 (1961).

[23] J.O.M. BOCKRIS and E.E. CONWAY; "Modern Aspects of Electrochemistry" I., Academic Press, New York 1954.

[24] H. EYRING und M. POLANYI; Z. physik. Chem. B 12, 279 (1931); H. EYRING; Chem. Revs. 10, 103 (1932).

[25] M. EIGEN und T. TAMM; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 107 (1962).

[26] H. STREHLOW and H. WENDT; Inorg. Chem. 2, 6 (1963).

[27] L.G. SILLÉN and A.E. MARTELL; "Stability Constants of Metal-IonsComplexes", The Chem. Soc., London, Spec. Publ. 17 and 22 (1971).

[27a] M. MÖLLER; J. Phys. Chem. 41, 1123 (1937).

[28] B. BEHR und H. WENDT; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 223 (1962).

[29] G. KÖHLER und H. WENDT; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 676 (1966).

[30] V.M. VELOVENKO, L.N. LAZAREV i Yu.S. KHVOROSTIN; Radiokhim. 9, 460, 464 (1967).

[31] S. DIEKMANN; private Mitteilung, Göttingen 1976.

[32] J. SELBIN; Chem. Rev. 65, 153 (1965).

[33] K. WÜTHRICH and C.E. CONNICK; Inorg. Chem. 6, 583 (1967); 7, 1377 (1968).

[34] R.P. DODGE, D.H. TEMPLETON, and A. ZALKIN; J. Chem. Phys. 35, 55 (1961).

[35] F. WALKER, R.L. CARLIN, and P.H. RIEGER; J. Chem. Phys. 45, 1181 (1966).

[36] A. SCHLUND und H. WENDT; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72 652 (1968).

[37] F.A. COTTON und G. WILKINSON; "Anorganische Chemie", S. 802, 2. verbesserte Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[38] C.L. STANDLEY and R.F. KRUH; J. Chem. Phys. 34, 1450 (1961).

[39] F.A. ACCASCINA, F.P. CAVASINO, and E. DIDIO; Transact. Faraday Soc. 65, 489 (1969).

[40] H. WENDT; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 235 (1962).

## LEBENSLAUF

Am 11. Juli 1941 wurde ich als Sohn des Einzelhandelskaufmanns Arno HESS und seiner Ehefrau Wilma, geb. STRÜVER in Coburg geboren. Von 1947 bis 1952 besuchte ich die Volksschule, von 1952 bis zum Abitur im Juni 1961 das Naturwissenschaftliche Gymnasium "Ernestinum" in Coburg. Vom WS 1961/62 bis zum SS 1963 betrieb ich an der Universität München ein Studium generale. Im WS 63/64 wechselte ich an die Universität Göttingen, wo ich bis zum WS 1966/67 Mineralogie und Petrologie studierte. Im SS 1967 nahm ich das Studium der Physik auf und legte im SS 1970 das Vordiplom in Physik ab. Im SS 1973 bestand ich die Diplomhauptprüfung in Physik. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Bestimmung thermodynamischer Größen aus kinetischen Messungen. $BeSO_4$-Komplexbildung" habe ich im Zeitraum von März 1971 bis Mai 1973 unter der Leitung von Prof. Dr. H. STREHLOW am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen erstellt. Vom Juni 1973 bis zum Februar 1976 arbeitete ich an der vorliegenden Arbeit, ebenfalls bei Prof. Dr. H. STREHLOW am gleichen Institut.

Während meines Studium hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren BINGEL, BORCHERS, CHRISTIAN, FLAMMERSFELD, GÜLICHER, HEINZ, KOHLER, LÜDERS, POTTEL, STREHLOW und H.Gg. WAGNER.